

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

На правах рукопису

КУЛАЙ ІГОР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 54.057::547.99+541.64

**СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НОВИХ
ГЕТЕРОЕЛЕМЕНТВИСНИХ РЕГУЛЯТОРІВ ДЛЯ
КОНТРОЛЬОВАНОЇ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ**

02.00.03 – органічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Наукові керівники:

ВОЙТЕНКО ЗОЯ ВСЕВОЛОДІВНА

доктор хімічних наук, професор

ДЕСТАРАК МАТІАС

габілітований доктор, професор

(Університет Поля Сабатьє, Тулуза, Франція)

Київ-2016

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 РЕГУЛЯТОРИ ДЛЯ RAFT ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	
(Огляд літератури)	15
1.1. Загальне уявлення про RAFT полімеризацію	15
1.2. Методи синтезу основних класів RAFT агентів	22
1.2.1. Алкілювання карбодитіоат-аніонів	22
1.2.2. Реакції тіоацилювання	27
1.2.3. Тіонування карбонових кислот та їх естерів	29
1.2.4. Кетоформна реакція	30
1.2.5. Лужна трансестерифікація	32
1.2.6. Приєднання дитіокарбонових кислот до алкенів	32
1.2.7. Радикальне заміщення в біс(тіоацил)дисульфідах	34
1.2.8. Радикальна трансестерифікація	35
1.3. Методи синтезу мінорних класів RAFT агентів	35
1.3.1. Флуорокарбодитіоати та сульфонілметандитіоати	35
1.3.2. Селеновмісні RAFT агенти	36
1.3.3. Фосфорорганічні RAFT агенти.....	39
1.4. Стананкарбодитіоати та методи їх синтезу	40
1.5. Висновки до розділу 1	41
РОЗДІЛ 2 СИНТЕЗИ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ	
RAFT АГЕНТІВ	42
2.1. Синтез фосфорилметандитіоатів	42
2.2. Синтези триарилстананкарбодитіоатів	47
2.2.1. Алкілювання триарилстананкарбодитіоатів натрію.....	47
2.2.2. Спроба синтезу біс(триарилстанілкарбонотіол)дисульфідів	52
2.2.3. Спроба синтезу (три- <i>n</i> -толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату....	56

2.2.4. Взаємодія (трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату з алкілбромідами	59
2.3. Термічна стабільність триарилстананкарбодитіоатів	61
2.3.1. Вивчення кінетики термічної деструкції.....	62
2.3.1. Ідентифікація продуктів термічної деструкції.....	67
2.3.3. Обговорення механізму термічної деструкції.....	72
2.4. Термічна стабільність фосфорилметандитіоатів	74
2.5. Висновки до розділу 2	75
РОЗДІЛ 3 ЕФЕКТИВНІСТЬ НОВИХ RAFT АГЕНТІВ У РАДИКАЛЬНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	77
3.1. Полімеризації за участю фосфорилметандитіоатів	78
3.1.1. Полімеризації в класичних умовах	78
3.1.2. Полімеризації з напів-онлайн ^1H та ^{31}P ЯМР моніторингом	83
3.1.2.1. Полімеризації стирену.....	84
3.1.2.2. Полімеризації бутилакрилату	91
3.1.2.3. Блок-кополімеризація St та ВА в присутності сполуки 2.4 с	99
3.2. Полімеризації за участю трифенілстананкарбодитіоатів	103
3.2.1. Полімеризації в класичних умовах	103
3.2.2. Полімеризації з варіацією температури.....	109
3.2.3. Полімеризації з напів-онлайн ^1H та ^{119}Sn ЯМР моніторингом.....	112
3.2.4. Полімеризації за участю продуктів термічного розкладу	116
3.2.5. Визначення констант передачі ланцюга	119
3.3. Висновки до розділу 3	122
РОЗДІЛ 4 СИНТЕЗИ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ RAFT АГЕНТІВ.....	124
4.1. Основні положення	124
4.2. Синтез флуоресцентних RAFT агентів	125
4.3. Синтез 3-(4-амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2-етокси-2 <i>H</i> - бензо[<i>e</i>][1,2]оксафосфінін-2-оксиду.....	129
4.4. Синтез флуоресцентних полімерів.....	131
4.5. Вивчення флуоресцентних властивостей синтезованих полімерів	136

	4
4.6. Висновки до розділу 4	139
РОЗДІЛ 5 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	140
5.1. Матеріали та устаткування.....	140
5.2. Синтез цільових сполук.....	143
5.2.1. Загальна методика синтезу сполук 2.4 a-f	143
5.2.2. Загальна методика синтезу сполук 2.7 i-j	146
5.2.3. Спроба синтезу біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів	151
5.2.4. ((Три- <i>n</i> -толілстанілсульфаніл)(трифенілстаніл)метил)трифеніл- стананкарбодитіоат 2.10	151
5.2.5. (Бензилсульфаніл)трифенілстанан 2.13	152
5.2.6. Біс(трифенілстаніл)сульфід 2.14	152
5.2.7. 3-(4-Амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2 <i>H</i> -хромен-2-он 4.5	153
5.2.8. 2-Бromo- <i>N</i> -(4-(7-(діетиламіно)-2-оксо- 2 <i>H</i> -хромен-3-іл)феніл)пропанамід 4.6	154
5.2.9. (1-((4-(7-(Діетиламіно)-2-оксо-2 <i>H</i> -хромен-3-іл)феніл)аміно)-1- оксопропан-2-іл)- <i>O</i> -етилкарбонотіоат 4.7	155
5.2.10. (1-((4-(7-(Діетиламіно)-2-оксо-2 <i>H</i> -хромен-3-іл)феніл)аміно)-1- оксопропан-2-іл)(ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат 4.8	156
5.2.11. 7-(Діетиламіно)-2-етокси-3-(4-нітрофеніл)- 2 <i>H</i> -бензо[<i>e</i>][1,2]оксафосфінін-2-оксид 4.11	157
5.2.12. 3-(4-Амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2-етокси- 2 <i>H</i> -бензо[<i>e</i>][1,2]оксафосфінін-2-оксид 4.12	158
ВИСНОВКИ	159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	160
ДОДАТОК.....	181

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

BA/PBA	бутилакрилат/полібутилакрилат
CI	хімічна іонізація
CTA	агент передачі ланцюга
C_{tr}	константа передачі ланцюга
$D = M_w/M_n$	дисперсність полімеру
ESI	електроспрей-іонізація
DMAA/PDMAA	<i>N,N</i> -диметилакриламід/полі(<i>N,N</i> -диметилакриламід)
DP_n	середньочисловий ступінь полімеризації
ЕНА/РЕНА	2-етилгексилакрилат/полі(2-етилгексилакрилат)
LR	реагент Лауссона
МА/РМА	метилакрилат/поліметилакрилат
MALDI-TOF	матрично-активована лазерна десорбція/іонізація з часо-пролітним детектуванням
M_n	середньочислова молярна маса полімеру
$M_{n теор}$	теоретично розрахована молярна маса полімеру
NIPAM/PNIPAM	<i>N</i> -ізопропілакриламід/полі(<i>N</i> -ізопропілакриламід)
RAFT	передача ланцюга зворотним приєднанням та фрагментацією
St/PSt	стирен/полістирен
t	час
TCDI	тіокарбонілдіімідазол
TOA/PTOA	<i>N-трет</i> -октилакриламід/полі(<i>N-трет</i> -октилакриламід)
Tol	<i>n</i> -толіл
x_ω	частка активних дитіоформіат ω -кінцевих груп полімеру
АІБН	азобісізобутиронітрил
ГПХ	гель-проникаюча хроматографія
д.	дублет
д.д.	дублет дублетів

д.т.	дублет триплетів
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	<i>N,N</i> -диметилформамід
ДХМ	дихлорометан
ІЧ	інфрачервоний
к.	квартет
к.д.	квартет дублетів
<i>конв.</i>	конверсія
М	мономер
м.	мультиплет
ММР	молекулярно-масовий розподіл
МСВР	мас-спектрометрія високої роздільної здатності
п.т.	псевдотриплет
розш.	розширений сигнал
РСД	рентгеноструктурні дослідження
с.	синглет
т.	триплет
ТБАБ	тетра- <i>n</i> -бутиламонію бромід
ТГФ	тетрагідрофуран
т.д.	триплет дублетів
у.о.	умовна одиниця
ЯМР	ядерний магнітний резонанс

ВСТУП

Сучасному етапу розвитку науки притаманні перехід від фундаментального до прикладного спрямування, а також інтеграційні процеси з дослідженнями на перетині декількох наук. В якості прикладу варто навести симбіоз органічної та біологічної хімії в емпіричному пошуку нових біологічно активних речовин шляхом синтезу бібліотек органічних сполук та тестування їхньої активності. З просуванням ідей сталого розвитку все більшого значення набуває використання підходів органічного синтезу не лише для пошуку нових лікарських засобів, але й у розробці нових матеріалів.

Один із сучасних методів виробництва високомолекулярних сполук із запрограмованими властивостями — радикальна полімеризація з передачею ланцюга зворотним приєднанням та фрагментацією, або скорочено RAFT полімеризація. Вона дозволяє синтезувати полімери з низькою дисперсністю, а також контрольованою молекулярною масою та архітектурою для більшості вінілових мономерів зі збереженням універсальності, простоти та дешевизни класичної радикальної полімеризації. Ключовий елемент цієї технології — агенти передачі ланцюга на основі α -заміщених дитіоформіатів загальної формули $Z(C=S)SR$, об'єднані під загальною назвою “RAFT агенти”.

Ефективність RAFT агентів визначається реакційною здатністю подвійного $C=S$ та лабільністю простого $S-R$ зв'язку. Отже, для полімеризації певного мономеру важливо обрати прийнятні R та Z групи, щоб відрегулювати реакційну здатність тіокарбонільної групи та стабільність проміжних радикалів. Залежно від природи Z групи виділяють чотири основні класи RAFT агентів: дитіоестери, дитіокарбамати, ксантати та тритіокарбонати. На сьогодні описано декілька сотень представників цих сполук, а їхня ефективність систематично вивчена, причому конкретний RAFT агент може використовуватись лише для полімеризації вузького ряду мономерів.

У зв'язку з цим, актуальності набув пошук “універсального” RAFT агенту, який дозволить зняти ці обмеження та контролювати полімеризацію більшості

мономерів із однаковою ефективністю. Для цього використовують емпіричний метод з класичним органічним синтезом нових RAFT агентів та випробуванням їхньої ефективності в радикальній полімеризації.

Відносно новий напрямок цього пошуку — введення різноманітних гетероелементів, таких як Флуор, Селен, Фосфор або Станум до α -позиції дитіоформіатів. Введення атомів з ядрами, які мають нецілий спі́н, відкриває додаткові обрії для дослідження кінетики та механізму полімеризації, а також характеристики отриманих полімерів за допомогою методів гетероядерного ЯМР.

Актуальність теми. Синтез та дослідження взаємозв'язків структура-активність для фосфорилметандитіоатів та триарилстананкарбодитіоатів є актуальною проблемою, вирішення якої потребує систематичної структурної варіації (органічний синтез різноманітних ключових модельних сполук) та послідовного дослідження рівня їх ефективності в контрольованій радикальній полімеризації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі органічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках наукової теми кафедри “Нові гетероциклічні сполуки – ефективні джерела біологічно-активних речовин, флуоресцентних зондів, модифікаторів супрамолекулярних об'єктів” (бюджетна тема № 11БФ037-02), у лабораторіях IMRCP, UMR CNRS 5623 та LHFA, UMR CNRS 5069 Університету Поля Сабатьє (м. Тулуза, Франція) в рамках аспірантури зі спільним керівництвом на основі діючої угоди про міжнародне співробітництво, а також відповідних документів про спільну аспірантуру.

Мета і завдання дослідження. Дисертаційна робота присвячена розробці ефективних методів синтезу нових фосфорилметандитіоатів та триарилстананкарбодитіоатів із активністю в контролі RAFT полімеризації. Таким чином, метою дослідження є структурний пошук та синтез нових гетероелементвмісних регуляторів для RAFT полімеризації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- Оптимізувати методи синтезу цільових сполук;
- Отримати ряд сполук з диверсифікацією замісників;
- Встановити будову отриманих сполук;
- Визначити їх ефективність у RAFT полімеризації.

Об'єкти дослідження — фосфорилметандитіоати; триарилстананкарбодитіоати; флуоресценція; RAFT полімеризація.

Предмет дослідження — дизайн структури та експериментальне випробування нових гетероелементвмісних регуляторів для RAFT полімеризації.

Методи дослідження — органічний синтез, радикальна полімеризація, ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{119}Sn ЯМР та ІЧ спектроскопія, мас-спектрометрія, спектрофотометрія, флуориметрія, гель-проникаюча хроматографія та рентгеноструктурні дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано 13 нових фосфорорганічних та стануморганічних RAFT агентів. Вдосконалено методіку синтезу триарилстананкарбодитіоатів, що дозволило скоротити тривалість реакції та підвищити вихід цільових продуктів.

Виявлено нові приклади $\text{S}_{\text{N}}1$ заміщення в трансформаціях стануморганічних сполук, а саме в фрагментації біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів та димеризації (три-*n*-толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату.

Досліджено термічну стабільність алкілтриарилстананкарбодитіоатів. Визначені кінетичні параметри реакцій термічного розкладу, ідентифіковані основні продукти, а також висунута гіпотеза про можливий механізм цього перетворення.

Вперше використано триарилстананкарбодитіоати в ролі RAFT агентів. Підтверджено ефективність синтезованих фосфорилметандитіоатів та триарилстананкарбодитіоатів за допомогою модельних RAFT полімеризацій.

Розроблено експериментальні підходи для дослідження термічної стабільності та проведення RAFT полімеризацій в ЯМР ампулах із напів-онлайн

^1H , ^{19}F , ^{31}P та ^{119}Sn ЯМР моніторингом. Продемонстровано універсальність гетероядерного ЯМР у ролі додаткового інструменту для кількісного та якісного аналізу реакційних сумішей.

Вперше синтезовано функціональний фосфорорганічний RAFT агент із кумариновим флуорофором та продемонстровано його ефективність у радикальній полімеризації. Вивчення флуоресцентних властивостей дозволило виявити лінійну кореляцію між інтенсивністю флуоресценції та ступенем полімеризації синтезованих полімерів, яка пояснюється гасінням флуоресценції сірковмісною ω -кінцевою групою.

Структури шістнадцяти сполук, представлених в дисертації, встановлені за допомогою РСД.

Практичне значення одержаних результатів. Синтезовано нові ефективні гетероелементвмісні RAFT агенти.

Ідентифіковано дві системи, які можна порекомендувати для використання в рутинних RAFT полімеризаціях: (дициклогексилфосфорил)метандитіоат та (ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат.

Встановлено межі термічної стабільності триарилстананкарбодитіоатів.

Одержано новий конкурентоспроможний флуоресцентний RAFT агент.

Запропоновано критерії підтвердження будови синтезованих сполук за допомогою ІЧ та ЯМР спектроскопії, а також МСВР.

Особистий внесок здобувача. Систематизацію літературних даних, основний обсяг експериментальної роботи, узагальнення та оформлення всіх отриманих результатів, аналіз даних спектральних досліджень та встановлення будови одержаних сполук було проведено здобувачем особисто. Постановка завдання дослідження та обговорення результатів проводились з науковими керівниками д.х.н., проф. З. В. Войтенко та Dr. habil., проф. М. Дестаракон. У вирішенні деяких проблем, що виникали під час проведення синтезів та ідентифікації продуктів реакцій, а також при аналізі результатів полімеризацій брали участь доктори С. Мазьєр, С. Гарріссон та О. Кутольє (IMRCP, Університет Поля Сабатьє). Рентгеноструктурні дослідження здійснено у

співпраці з доктором С. Маллет-Ладейра та Н. Сафон (ICT CNRS, Університет Поля Сабатьє). Спектральні дослідження методом ЯМР виконані у співробітництві з К. Топан (Service commun de RMN, Університет Поля Сабатьє).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були представлені на міжнародних конференціях: VIIth International Scientific Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse” (Київ, Україна, 2013), Journée Très Grand Sud-Ouest de la Société Chimique de France (Тулуза, Франція, 2014), Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, Україна, 2015), VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kyiv” (Тулуза, Франція, 2015).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 6 статей у міжнародних фахових періодичних виданнях, 2 статті у наукових фахових виданнях України та 6 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

1. Mazières S. Phosphinoyl and Thiophosphinoylcarbodithioates: Synthesis, Molecular Structure, and Application as New Efficient Mediators for RAFT Polymerization / S. Mazières, I. Kulai, R. Geagea, S. Ladeira, M. Destarac // Chem. Eur. J. – 2015. – Vol. 21. – P. 1726–1734. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень для частини сполук, встановлення будови отриманих сполук, написання синтетичної частини статті*).

2. Kulai I. Unexpected fragmentation of bis(triarylstannane-thiocarbonyl)disulfides, formation and X-ray structure of triarylstannyl triarylstannanecarbodithioates / I. Kulai, O. Brusylovets, N. Saffon, Z. Voitenko, S. Mazières, M. Destarac // Fr. Ukr. J. Chem. – 2015. – Vol. 3. – P. 53–59. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті*).

3. Kulai I. RAFT polymerization with triphenylstannylcarbodithioates (Sn-RAFT) / I. Kulai, O. Brusylovets, Z. Voitenko, S. Harrisson, S. Mazières, M. Destarac // ACS Macro Lett. – 2015. – Vol. 4. – P. 809–813. (*Особистий внесок здобувача:*

збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті).

4. Kulai I. One-pot Synthesis and X-ray Structure Determination of 7-(Diethylamino)-3-(4-aminophenyl)coumarin / I. Kulai, S. Ladeira, V. Kovtunenکو, Z. Voitenko // Chin. J. Struct. Chem. – 2015. – Vol. 34. – P. 1841–1844. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті*).

5. Kulai I. Synthesis and molecular structure of 2-bromo-N-(4-(7-(diethylamino)-coumarin-3-yl)phenyl)propanamide: New coumarin-based fluorescent ATRP initiator / I. Kulai, S. Mallet-Ladeira // J. Mol. Struct. – 2016. – Vol. 1104. – P. 14–18. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті*).

6. Kulai I. Synthesis and structure characterization of (tritolylstannylthio)(triphenylstannyl)methyl triphenylstannanecarbodithioate / I. Kulai, S. Mazières, V. Kovtunenکو, Z. Voitenko // Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Chemistry. – 2015. – P. 66–68. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті*).

7. Кулай І. В. Синтез та рентгеноструктурний аналіз 7-(диетиламіно)-2-етокси-3-(4-нітрофеніл)-2*H*-бензо[*e*][1,2]оксафосфінін-2-оксиду / І. В. Кулай, С. Маллет-Ладейра, В. О. Ковтуненко, З. В. Войтенко // Доповіді НАН України. – 2015. – № 12. – С. 83–89. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті*).

8. Kulai I. Synthesis and Chemical Properties of New 3-Aryl Phosphacoumarin with Potential Biological Activity / I. Kulai // Res. Rev. J. Pharm. Pharm. Sci. – 2015. – Vol. 4. – P. 66–71. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті*).

9. Kulai I., Mazières S., Destarac M., Voitenko Z. Triaryltindithioesters: Synthesis and behavior in RAFT polymerization. / Materials of reports and performances of VIIth International Scientific Conference in Chemistry “Kyiv – Toulouse” [“Kyiv-Toulouse”], (Kyiv, Ukraine, June 2–7, 2013) Taras Shevchenko national university of Kyiv – Kyiv, 2013. – P. 40. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, підготовка доповіді*).

10. Kulai I., Geagea R., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. Phosphorylated dithioesters in RAFT polymerization. / Materials of reports and performances of Journée Très Grand Sud-Ouest de la Société Chimique de France, (Toulouse, France, November 27–28, 2014), Université Paul Sabatier – Toulouse, 2014. – P. 45. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, підготовка постеру та доповіді*).

11. Kulai I., Brusylovets O., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. Triarylstannanecarbodithioates as potential RAFT agents. / Збірка тез доповідей шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів [“Сучасні проблеми хімії”], (Київ, Україна, 20–22 травня 2015 р.) Київ. нац. ун-т імені Т. Шевченка – Цифровий носій. – С. 50. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, підготовка доповіді*).

12. Kulai I., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. Phosphorus-based thiocarbonylthio transfer agents: synthesis and evaluation in RAFT polymerization. / Збірка тез доповідей шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів [“Сучасні проблеми хімії”], (Київ, Україна, 20–22 травня 2015 р.) Київ. нац. ун-т імені Т. Шевченка – Цифровий носій. – С. 158. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, підготовка доповіді*).

13. Kulai I., Brusylovets O., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. Triarylstannanecarbodithioates as potential RAFT agents. / Materials of reports and

performances of VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse – Kyiv” [“Toulouse-Kyiv”], (Toulouse, France, June 1–4, 2015), Université Paul Sabatier – Toulouse, 2015. – P. 65. (*Особистий внесок здобувача*: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, підготовка доповіді).

14. Kulai I., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. Phosphorus-based thiocarbonylthio transfer agents: synthesis and evaluation in RAFT polymerization. / Materials of reports and performances of VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse – Kyiv” [“Toulouse-Kyiv”], (Toulouse, France, June 1–4, 2015), Université Paul Sabatier – Toulouse, 2015. – P. 175. (*Особистий внесок здобувача*: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, підготовка постеру та доповіді).

Структура та обсяг роботи. Дисертація викладена на 301 сторінці та складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та 145 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 151 сторінку друкованого тексту. Робота ілюстрована 124 рисунками, 61 схемою та 28 таблицями. Список використаних джерел містить 168 найменувань латиною. *Перший розділ* є оглядом літератури, що присвячений загальному огляду RAFT полімеризації та синтезу її регуляторів. *У другому розділі* описано синтез нових фосфор- та стануморганічних RAFT агентів, а також дослідження їх термічної стабільності. *Третій розділ* присвячений вивченню ефективності синтезованих сполук в контролі RAFT полімеризації. *У четвертому розділі* описано синтез флуоресцентного RAFT агенту та полімерів на його основі. *Пятий розділ* є експериментальною частиною, де наведено методики синтезу нових сполук, а також їх фізико-хімічні та спектральні характеристики.

РОЗДІЛ 1

РЕГУЛЯТОРИ ДЛЯ RAFT ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

(Огляд літератури)

З часу першої публікації щодо радикальної полімеризації з передачею ланцюга зворотним приєднанням та фрагментацією (**R**eversible **A**ddition-**F**ragmentation chain **T**ransfer, RAFT, *англ.*) минуло сімнадцять років [1–3]. За цей час сформувалась окрема галузь академічних та індустріальних досліджень, було опубліковано більше 2000 наукових статей та близько 200 патентів за цією тематикою. Вона здійснила революцію в синтезі полімерів та породила нові матеріали, які знайшли вжиток у багатьох галузях господарства, починаючи з адгезивів та гідравлічних рідин і закінчуючи косметичними засобами, біосенсорами та лікарськими засобами. Тим не менше, всі ці успіхи опираються на відповідні досягнення в органічному синтезі.

1.1. Загальне уявлення про RAFT полімеризацію

У наш час RAFT полімеризація — один із найефективніших методів радикальної полімеризації зі зворотною деактивацією (**R**eversible **D**eactivation **R**adical **P**olymerization, RDRP, *англ.*) [4–10]. Вона дозволяє отримувати полімери з високим ступенем контролю молярної маси та низькою дисперсністю для широкого ряду вінілових мономерів, а також синтезувати різноманітні кополімери [11].

На відміну від нітроксид–контрольованої полімеризації (**N**itroxide-**M**ediated polymerization, NMP, *англ.*) [12] та радикальної полімеризації з переносом атомів (**A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization, ATRP, *англ.*) [13], заснованих на зворотній рекомбінації макрорадикалів, RAFT ґрунтується на принципі дегенеративної передачі ланцюга [14]. Для досягнення рівноваги деактивації–реактивації використовуються агенти передачі ланцюга (**C**hain **T**ransfer **A**gent, CTA, *англ.*) на основі α -заміщених дитіоформіатів [15], які зазвичай називають просто RAFT

агентами. Оскільки радикальні центри не виникають і не зникають спонтанно протягом процесу деактивації-реактивації, доводиться використовувати зовнішнє джерело вільних радикалів як і в класичній радикальній полімеризації.

Загальновизнаний механізм цього процесу наводиться на схемі 1.1. В цілому він аналогічний механізму класичної радикальної полімеризації, за винятком додаткових рівноваг за участю RAFT агентів. Перша стадія — ініціювання полімеризації мономеру радикалами утвореними з ініціатора. Для цієї мети може використовуватись термоініціювання (розпад азосполук, пероксидів, або молекул мономеру при температурах вище 100 °C), окисно-відновні реакції (наприклад, у системах пероксид + третинний амін) та різноманітні фотоініціатори. Після цього утворений макрорадикал $P_n\cdot$ приєднується за подвійним зв'язком C=S RAFT агенту **1.1** з утворенням нестабільного радикального інтермедіату **1.2**, який може розпадатися двома шляхами — на вихідні реагенти або на макро-RAFT агент **1.3** і новий радикал $R\cdot$ **1.4**. Цю рівновагу прийнято називати ініціалізацією RAFT агенту. Радикал $R\cdot$ потім може реагувати з будь-яким із подвійних зв'язків C=S або реініціювати полімеризацію з утворенням нових макрорадикалів $P_m\cdot$. Після повної ініціалізації вихідного RAFT агенту, встановлюється так звана “головна рівновага” між макрорадикалами $P_n\cdot$, $P_m\cdot$ та сплячими полімерними ланцюгами **1.3** та **1.6**.

Швидка ініціалізація та динамічна рівновага між активними макрорадикалами та сплячими полімерними ланцюгами створюють однакові умови для росту всіх полімерних ланцюгів у реакційній суміші і, як результат, дозволяють отримувати полімери з дуже вузьким молекулярно-масовим розподілом (ММР). Термінація внаслідок рекомбінації неминуча, причому кількість мертвих ланцюгів визначається у першу чергу концентрацією вільних радикалів. Але, оскільки кількість сплячих полімерних ланцюгів в складі макро-RAFT агенту значно перевищує кількість макрорадикалів утворених з ініціатора, більшість полімерних ланцюгів залишаються “живими” після закінчення полімеризації і можуть бути виділені в стабільному стані з можливістю подальшої модифікації кінцевих груп або нарощення ланцюга.

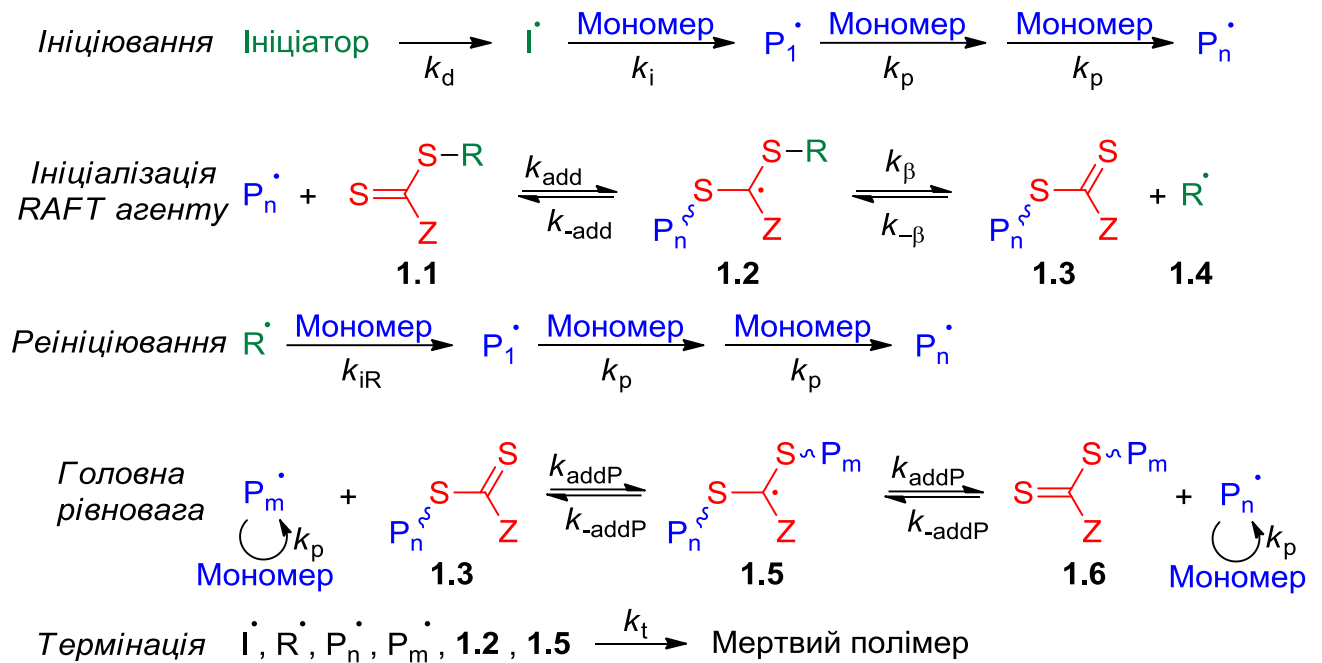


Схема 1.1

Інакше кажучи, характеристики “живої” полімеризації досягаються, якщо цільова молярна маса полімеру набагато нижча, аніж та, яку можна отримати в умовах класичної радикальної полімеризації (без використання RAFT агенту), і кількість макромолекул з дитіоформіат ω -кінцевими групами значно перевищує кількість продуктів термінації. Задля досягнення цієї мети використовуються незначні концентрації ініціатора в порівнянні з регулятором (1:10 – 1:5). Наприклад, при використанні АІБН (65 °С, $\tau_{1/2} = 10$ год, коефіцієнт ефективності ініціатора 0,5), залежно від тривалості полімеризації утворюються такі кількості “живих” ланцюгів, як наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Залежність частки “живих” ланцюгів від часу полімеризації та кількості радикального ініціатора

[СТА]:[АІБН]	Час, год						
	1	2	3	6	9	12	24
1:1	93,3 %	87,1 %	81,2 %	66,0 %	53,6 %	43,5 %	18,9 %
2:1	96,7 %	93,5 %	90,6 %	83,0 %	76,8 %	71,8 %	59,5 %
5:1	98,7 %	97,4 %	96,2 %	93,2 %	90,7 %	88,7 %	83,8 %
10:1	99,3 %	98,7 %	98,1 %	96,6 %	95,4 %	94,4 %	91,9 %

Таким чином, максимальної ефективності можна досягнути при мінімальній тривалості полімеризації та кількості ініціатора, оскільки збільшення цих параметрів неминуче збільшує внесок подій термінації.

У наближенні полімеризація представляє собою включення мономерних ланок вздовж зв'язку C–S вихідного RAFT агенту, як показано на схемі 1.2. Отриманий полімер практично повністю складається з макро-RAFT агенту, що може бути підтверджено за допомогою ЯМР спектроскопії [15–18] або MALDI-TOF мас-спектрометрії [19]. Ця особливість часто використовується для створення функціональних полімерів [20–22], а також блок-кополімерів [11].

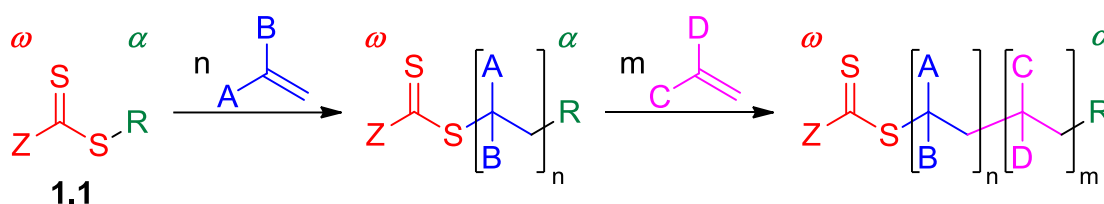


Схема 1.2

RAFT полімеризацію здійснюють в умовах класичної радикальної полімеризації, за винятком введення до реакційної суміші СТА. Таким чином, вона володіє всіма її перевагами, а саме: велика різноманітність прийнятних мономерів (метакрилати, акрилати, стирени, метакриламід, акриламід, вінілові естери, *N*-вінілгетероцикли, дієни), температур (-15..180 °C) та використовуваних розчинників (у тому числі і вода). Додатково, більшість активних функціональних груп не потребують захисту або специфічних умов для здійснення полімеризації.

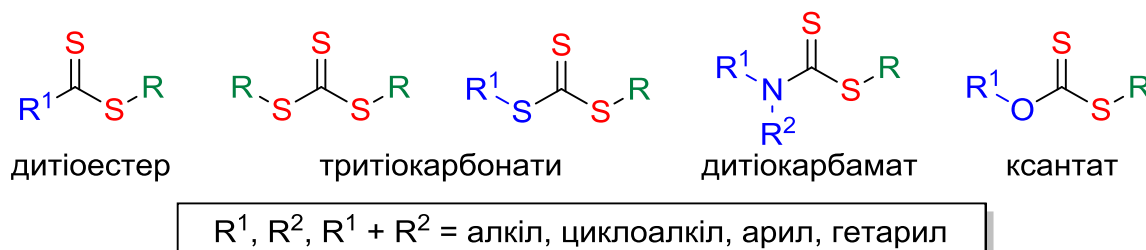


Рис. 1.1. Загальні структури чотирьох основних класів RAFT агентів

Як було сказано вище, ключовий елемент RAFT полімеризації — α -заміщені дитіоформіати [15]. Залежно від виду замісника існує чотири основні класи, а саме: дитіоестри, тритіокарбонати, дитіокарбамати та ксантати, як показано на

рис. 1.1. Також існують інші види RAFT агентів, але кількість їхніх представників значно менша, і тому вони розглядатимуться окремо в частині 1.3.

Z-група модулює швидкість приєднання макрорадикалів за подвійним зв'язком тіокарбонільної групи в структурах **1.1** та **1.3**, а також швидкість фрагментації радикалів **1.2** та **1.5** (схема 1.1). У цілому значення константи k_{add} можна змінити на п'ять порядків за допомогою маніпуляцій зі структурою Z-групи. Найбільш реакційноздатні СТА — дитіоестери та тритіокарбонати, в той час як ксантати та дитіокарбамати мають значно нижчу активність, у зв'язку з делокалізацією неподіленої йонної пари і зменшенням порядку подвійного C=S зв'язку як показано на рис. 1.2.

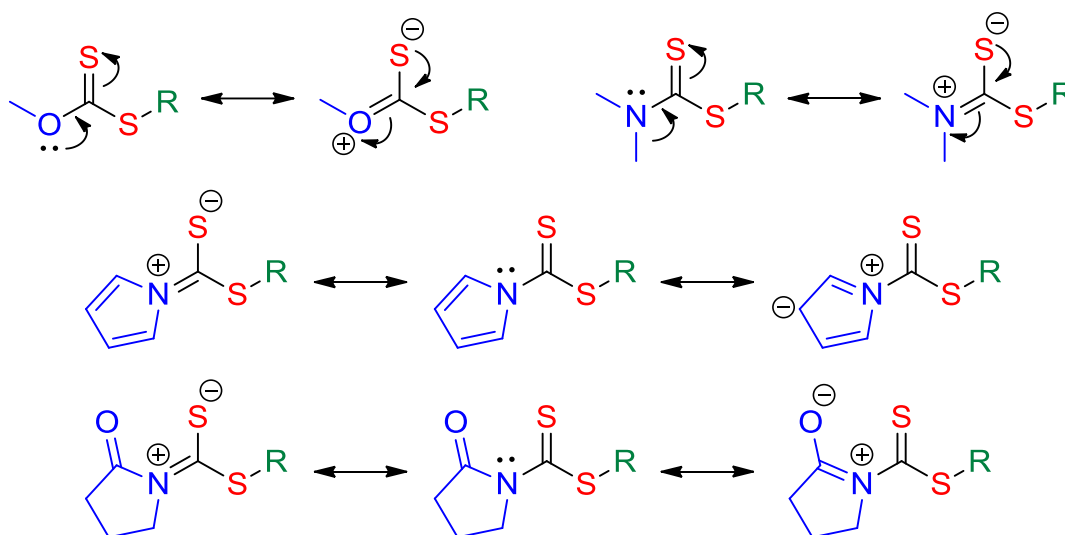


Рис. 1.2. Канонічні форми ксантатів та дитіокарбаматів

У разі обмеженої доступності йонної пари, викликаній її входженням до складу ароматичної системи піролу або ефектом карбонільної групи в другому положенні піролідону, відповідні дитіокарбамати за реакційною здатністю наближаються до дитіоестерів та тритіокарбонатів. Ефективність ксантатів так само модулюється делокалізацією йонної пари атома оксигену.

На основі цього ефекту було розроблено ряд RAFT агентів, активність яких може перемикатися за допомогою протонування/депротонування (схема 1.3) [23–27]. При цьому нейтральна форма володіє характеристиками класичних дитіокарбаматів, а протонована — дитіоестерів.

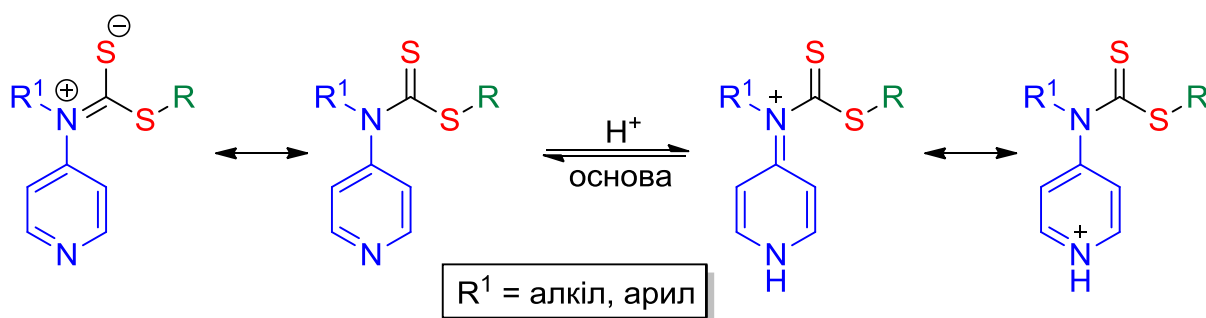


Схема 1.3

Виходячи з реакційної здатності, мономери поділяються на дві групи: “більш активовані” та “менш активовані”. Представники першої групи містять подвійний зв’язок спряжений з ароматичним циклом (стирен, вінілпіридини), карбонільною (метакрилати, акрилати, метакриламід, акриламід) або нітрильною (акрилонітрил) групами. В той же час “менш активовані” мономери містять подвійний зв’язок поєднаний з насиченим атомом Карбону (хлорид діалілдиметиламонію), оксигену або нітрогену (вінілові естери або амід) [11].

Відповідно до механізму наведеного на схемі 1.1, “більш активовані” мономери мають низькі значення k_p та k_{add} . При цьому більш реакційноздатні RAFT агенти (дитіоестери, тритіокарбонати) дозволяють отримувати їх полімери з високим ступенем контролю, в той час як дитіокарбамати та ксантати виявляються абсолютно неприйнятними. “Менш активовані” мономери навпаки мають високі значення k_p та k_{add} [5–8]. Виходячи з цього вони незворотно зв’язуються з дитіоестерами та тритіокарбонатами, і полімеризація не спостерігається, тому задля досягнення задовільних результатів слід використовувати RAFT агенти з дезактивованою тіокарбонільною групою.

Виходячи з цього можна сформулювати загальні правила вибору Z-групи RAFT агенту для полімеризації того чи іншого мономера (рис. 1.3). Відповідно до загальних тенденцій, введення електроніоакцепторних замісників до складу Z групи підвищує стабілізацію проміжних радикалів **1.2** та **1.5** і підвищує реакційну здатність СТА. Проте, в той же час зростає і ймовірність побічних реакцій, таких як диспропорціонування чи рекомбінація цих радикалів, а також сповільнення полімеризації [25].

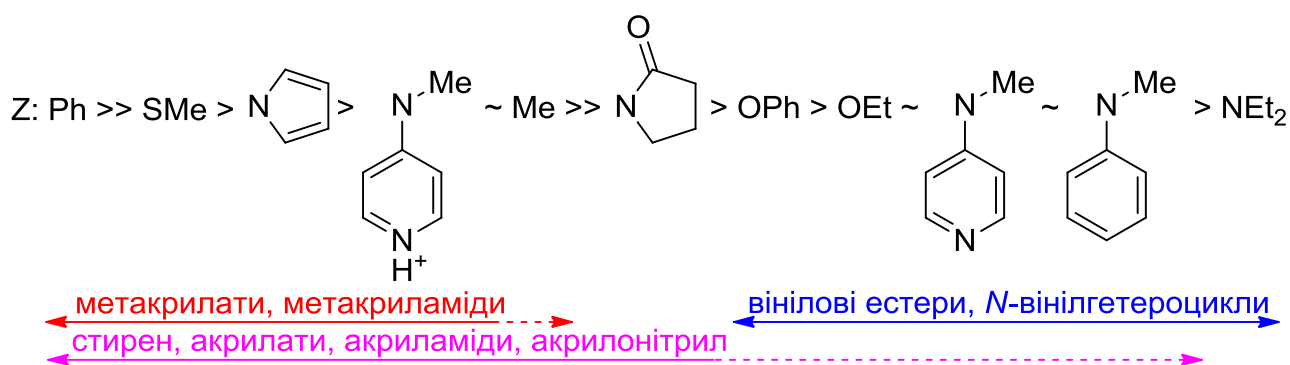


Рис. 1.3. Правила вибору Z групи RAFT агенту ($Z(\text{C}=\text{S})\text{SR}$). Швидкість приєднання зменшується, і швидкість фрагментації зростає зліва направо [25]

R-група RAFT агенту повинна бути хорошою відхідною групою, в порівнянні з макрорадикалом P_n^{\bullet} задля забезпечення ефективного розпаду **1.2** на продукти **1.3** та R^{\bullet} ($k_{\beta} > k_{\text{add}}$). До того ж вивільнений радикал R^{\bullet} повинен ефективно реініціювати полімеризацію ($k_{\text{IR}} > k_{\text{p}}$). В інших випадках можливе значне сповільнення полімеризації та незадовільний ступінь контролю [26, 27]. Загальні правила вибору R-групи наведені на рис. 1.4.

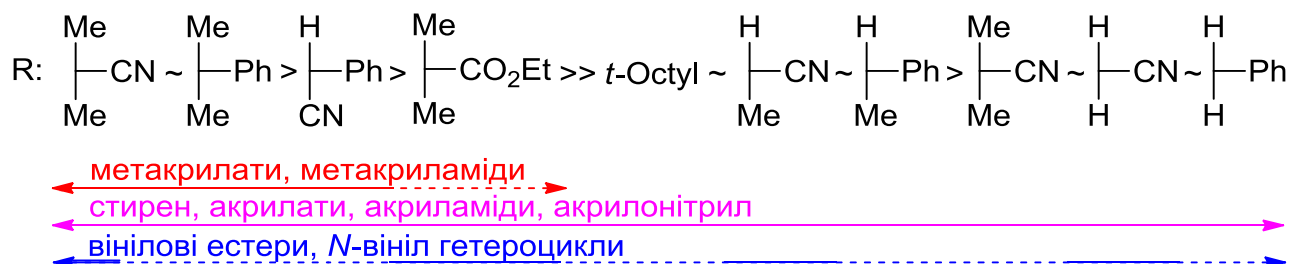


Рис. 1.4. Правила вибору R групи RAFT агенту ($Z(\text{C}=\text{S})\text{SR}$). Швидкість фрагментації та ефективність зменшуються зліва направо [26]

У цілому, було описано декілька сотень різних RAFT агентів, деякі з них комерційно доступні, але залишаються досить дорогими. Сьогодні у промисловому масштабі виробляються три RAFT агенти, а саме: ксантат Rhodixan A1 від фірми Rhodia [30], тритіокарбонати Blocbuilder DB від фірми Arkema [31] та СТА-1 від фірми Lubrizol [32] (рис. 1.5).

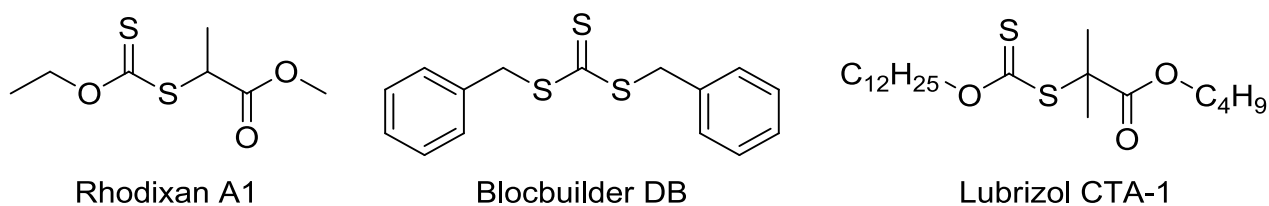


Рис. 1.5. Промислові RAFT агенти

1.2. Методи синтезу основних класів RAFT агентів

Синтетичні підходи для отримання α -заміщених дитіоформіатів з першими публікаціями датованими початком ХХ століття [33–35] значно випередили відкриття RAFT полімеризації. Існує ряд оглядів на тему синтезу цих сполук [36–39]. Зазвичай сполукам описаним у цих публікаціях бракує специфічних особливостей хімічної структури, які лежать в основі ефективних RAFT агентів (наприклад, наявність хороших гомолітичних відхідних R груп). У нашому огляді ми зосередимось лише на прикладах прийнятних у контексті RAFT полімеризації. Виділяють вісім основних синтетичних методів для приготування RAFT агентів, які будуть розглянуті нижче.

1.2.1. Алкілювання карбодитіоат-аніонів

Синтез RAFT агентів загальної формули **1.1** найчастіше здійснюється шляхом взаємодії карбодитіоат-аніонів **1.7** із алкілюючими реагентами, зазвичай представленими різноманітними алкілгалогенідами (схема 1.4). Варіації цього методу зустрічаються практично у всіх роботах пов'язаних із синтезом RAFT агентів. Він прийнятний для синтезу всіх чотирьох базових класів RAFT агентів, проте обмежується введенням лише первинних або вторинних R груп. Використання третинних алкіляторів ускладнене низькою швидкістю нуклеофільного заміщення, а також побічними реакціями елімінування [40]. Тим не менше, існують приклади отримання третинних тритіокарбонатів із високими виходами (70–80 %) [26, 41–44].

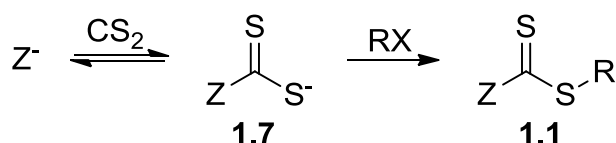


Схема 1.4

Алкіл- та арилметандитіоати зазвичай отримують реакцією реактиву Гриньяра з сірковуглецем [46]. Додатково можуть використовуватись солі

натрію або триалкіламонію [40], але в той же час використання алкіллітіїв забезпечує недостатні виходи [39]. В якості прикладу на схемі 1.5 наводиться реакція фенолмагнійброміду **1.8** з сірковуглецем та послідовним алкілюванням отриманої солі **1.9** за допомогою бензилброміду. Цей метод дозволяє отримувати бензилдитіобензоат **1.10** з виходом 62 % [26].

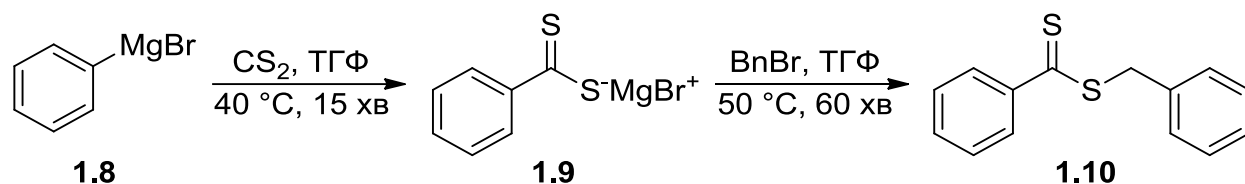


Схема 1.5

Арилметандитіоати також отримуються шляхом окисного сульфуровання бензилгалідів, наприклад, реакцією бензилхлориду з метилатом натрію та сіркою [26, 47, 48] або реакцією трихлорометилбензену **1.11** з K₂S (схема 1.6).

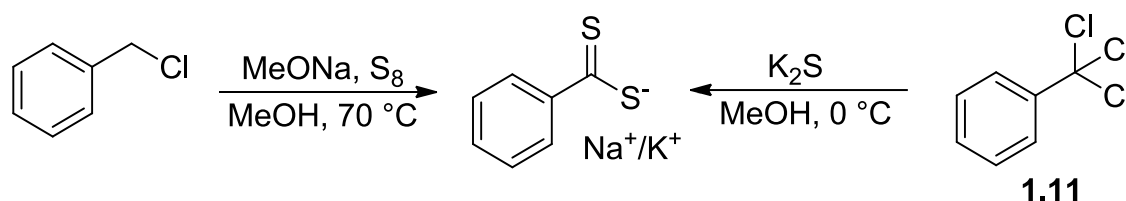


Схема 1.6

Під час синтезу несиметричних тритіокарбонатів ($Z \neq SR$), ксантатів та дитіокарбаматів, карбодитіоат-аніони зазвичай утворюються шляхом взаємодії ZH (тіол, спирт або амін) із сірковуглецем у присутності основи. Наприклад, *n*-бутил-фенілетилтритіокарбонат **1.12** отримано з кількісним виходом у результаті взаємодії *n*-бутантіолу, сірковуглецю та (1-бромоетил)бензену в присутності триетиламіну (схема 1.7) [49].

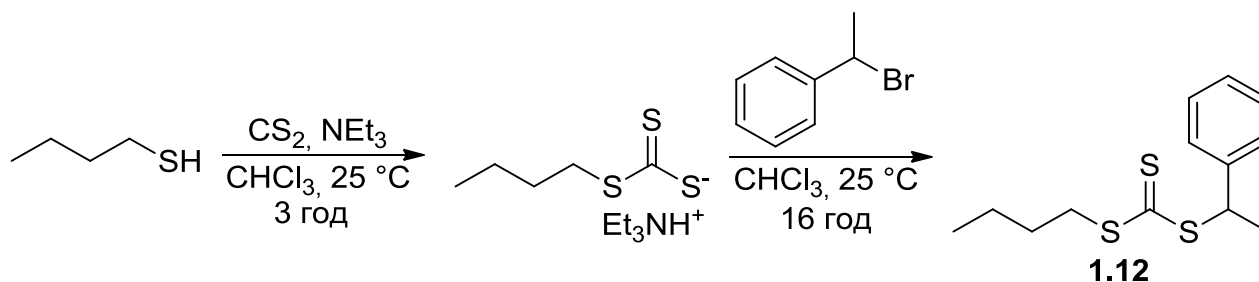


Схема 1.7

Оскільки спирти та аміни мають меншу кислотність, ніж аналогічні тіоли, синтез ксантатів та дитіокарбаматів зазвичай потребує використання сильніших основ, таких як гідроксид натрію [50–52] або гідрид натрію [53–56] для утворення карбодитіоат-аніонів. В якості прикладу, на схемі 1.8 наводиться синтез *O*-(2,2,2-трифлуороетил)ксантату **1.13** з виходом 69 % [53].

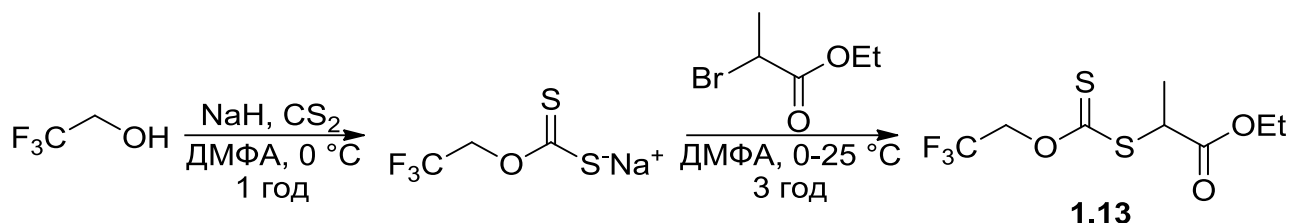


Схема 1.8

Деякі прості карбодитіоати, такі як *O*-етилксантогенат калію **1.14** та *N,N*-діетилдитіокарбамат **1.16**, комерційно доступні і можуть використовуватись для синтезу азидфункціонального ксантату **1.15** з виходом 74 % [57] або бензил(*N,N*-діетил)дитіокарбамату **1.17** із виходом 65 % [25] як показано на схемі 1.9.

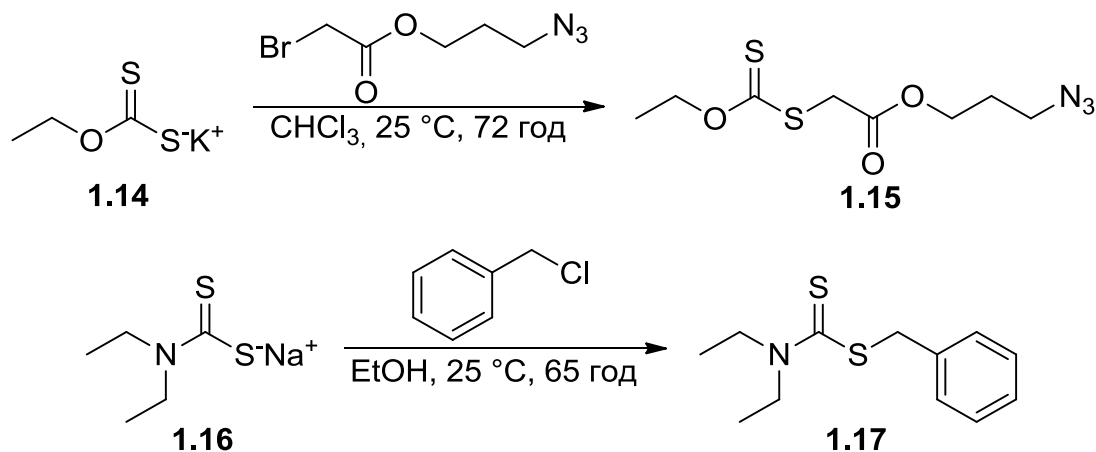


Схема 1.9

Цей підхід був удосконалений у роботі [42], шляхом використання ненуклеофільних неорганічних основ, таких як фосфат калію або карбонат цезію. Умови вибраних синтезів наводяться в таблиці 1.2.

Синтез дитіокарбаматів з таких гетариламінів як **1.18** та **1.20**, на відміну від аліфатичних амінів, потребує використання сильніших основ. У зв'язку з низькою нуклеофільністю вільних NH груп, задля досягнення ефективної реакції з сірководнем необхідно їх повне депротонування. У разі використання бутилітію [23, 24, 58] вдається отримати сполуку **1.19** з виходом 59 %, проте в

Приклади умов синтезу вибраних RAFT агентів [42]

ZH	Алкилятор	Умови реакції	Вихід	
1	PhCH ₂ SH	PhCH(CH ₃)Br	ацетон, K ₃ PO ₄ , 4 год	91 %
2	Імідазол	PhCH(CH ₃)Br	ацетон, K ₃ PO ₄ , 4 год	78 %
3	EtOH	PhCH(CH ₃)Br	етанол, Cs ₂ CO ₃ , 4 год	73 %
4	(<i>i</i> -Pr) ₂ NH	PhCH ₂ Br	етанол, Cs ₂ CO ₃ , 10 хв	61 %
5	PhNHCH ₃	PhCH ₂ Br	етанол, Cs ₂ CO ₃ , 4 год	70 %

той же час вихід сполуки **1.21** був менше 5 % (Схема 1.10). Ця проблема вирішується використанням сильних ненуклеофільних основ, таких як *трет*-бутилат, що дозволяє отримати цільову сполуку з виходом 45 % [29].

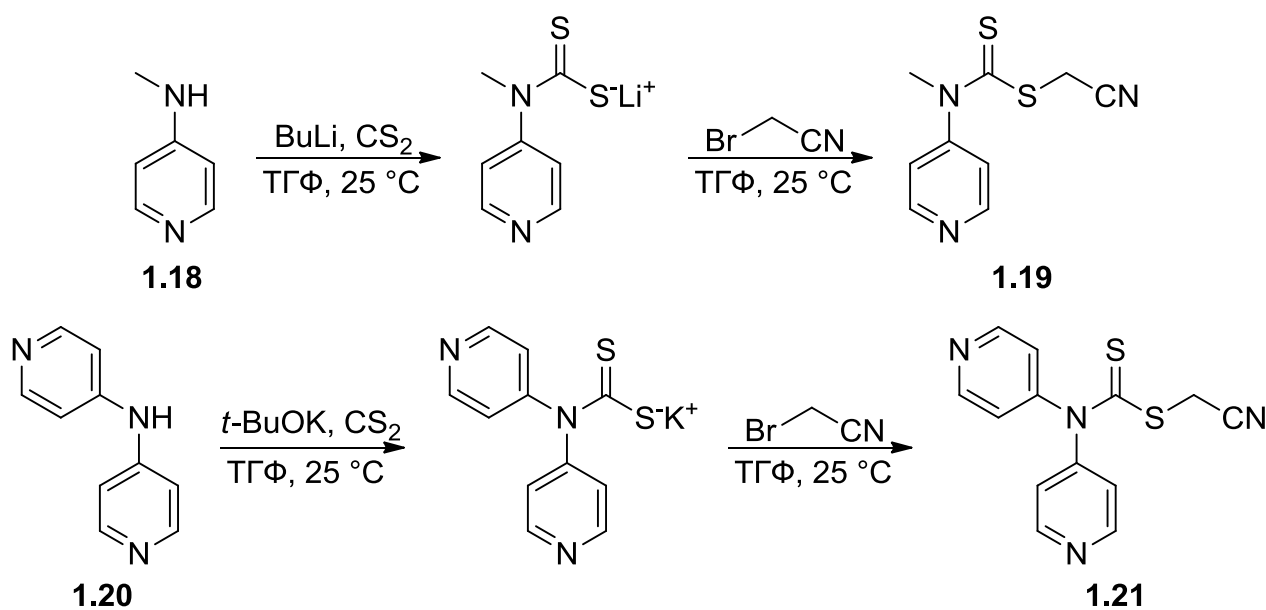


Схема 1.10

Симетричні тритіокарбонати, такі як дибензилтритіокарбонат, можуть бути отримані шляхом прямої взаємодії алкілгалогеніду та сірковуглецю в присутності основи. У разі використання гідроксидів у ролі основи, реакція перебігає з утворенням тритіокарбонат-аніону CS₃²⁻ **1.22** [59–61] як показано на схемі 1.11. Надалі він може бути проалкільований із утворенням цільової сполуки.

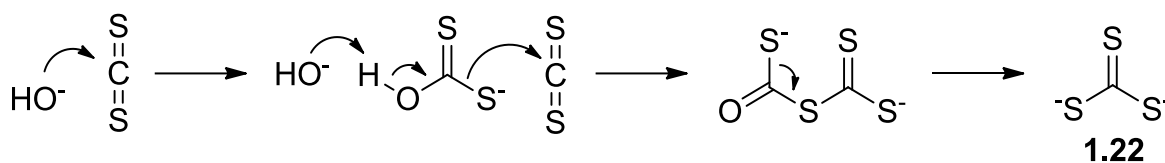


Схема 1.11

Зазвичай цей синтез передбачає використання 2–3 кратного надлишку сірководню, проте було показано, що при дбайливому підборі розчинника та основи можливе досягнення кількісного виходу і при використанні стехіометричних кількостей реагентів [62, 63].

Існує багато варіантів експериментальних умов цієї реакції. Деякі передбачають використання двохфазних систем із реагентами міжфазового переносу [64–65], в той час як інші — полярних органічних розчинників, таких як ацетонітрил чи ДМФА [63]. Також існують більш специфічні варіації реакційних умов [66–68]. При цьому ефективність утворення тритіокарбонат-аніону напряму залежить від сили основи (таблиця 1.3). Найкраща ілюстрація — синтез дибензилтритіокарбонату (схема 1.12) [63].

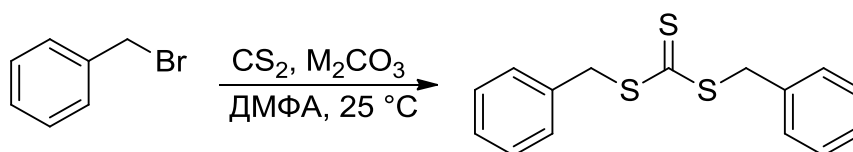


Схема 1.12

Таблиця 1.3

Умови синтезу дибензилтритіокарбонату [63]

Катіон	Час, год	Вихід, %
Li	24	<1
Na	24	<1
K	12	44
Cs	12	99

Вихід RAFT агентів отриманих із карбодитіоат-аніонів також залежить від нуклеофільності реагенту Z^- (схема 1.4). Якщо це слабкий нуклеофіл (наприклад, феноксид або тіофеноксид), розпад аніону **1.7** на вихідні речовини стає

домінуючим процесом і для синтезу цільового продукту **1.1** доводиться використовувати інші підходи.

Слід мати на увазі високу леткість та токсичність сірководню, який використовується практично у всіх реакціях, описаних у цій частині, та користуватися відповідними запобіжними заходами.

1.2.2. Реакції тіоацилювання

Тіофосген **1.23** та його еквіваленти, такі як 1,1'-тіокарбонілдіімідазол (TCDI) **1.26**, дозволяють отримувати RAFT агенти виходячи з малореакційноздатних вихідних сполук ZH, які не здатні на ефективну взаємодію з сірководнем. Цей метод показав високу ефективність у синтезі ксантатів та тритіокарбонатів **1.25** виходячи з відповідних фенолів або тіофенолів [41, 57, 69]. При цьому проміжні тіохлорангідриди **1.24** не потребують виділення та очистки, і реакція зазвичай проводиться в *one-pot* форматі (Схема 1.13).

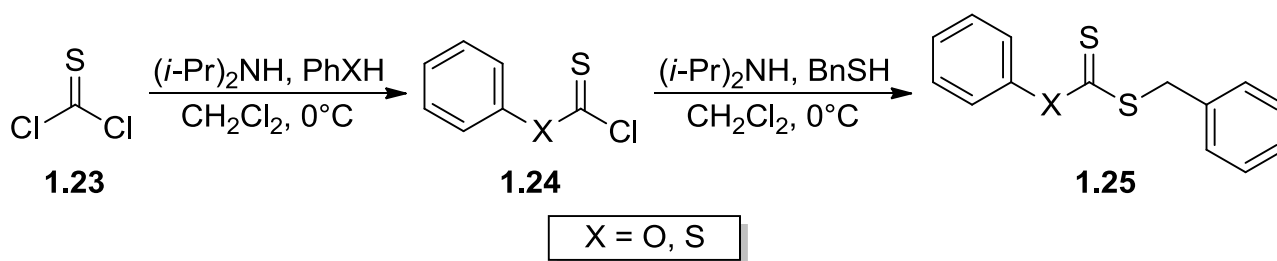


Схема 1.13

TCDI **1.26** може використовуватись для синтезу імідазолілметандитіоатів **1.27** з виходом від 54 % (Схема 1.14) [41, 70, 71], а також для зручного синтезу тритіокарбонатів [69].

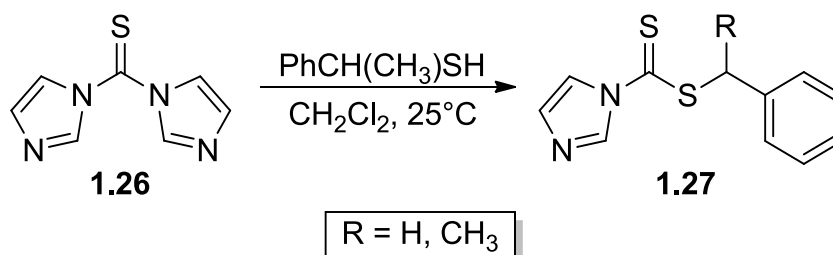


Схема 1.14

Вказана методологія була використана науковою групою Себастьяна Пер'єра для синтезу ряду тритіокарбонатів **1.28–1.30**, дитіокарбаматів **1.30** та **1.33** і ксантату **1.32** з хорошими виходами (схема 1.15) [72].

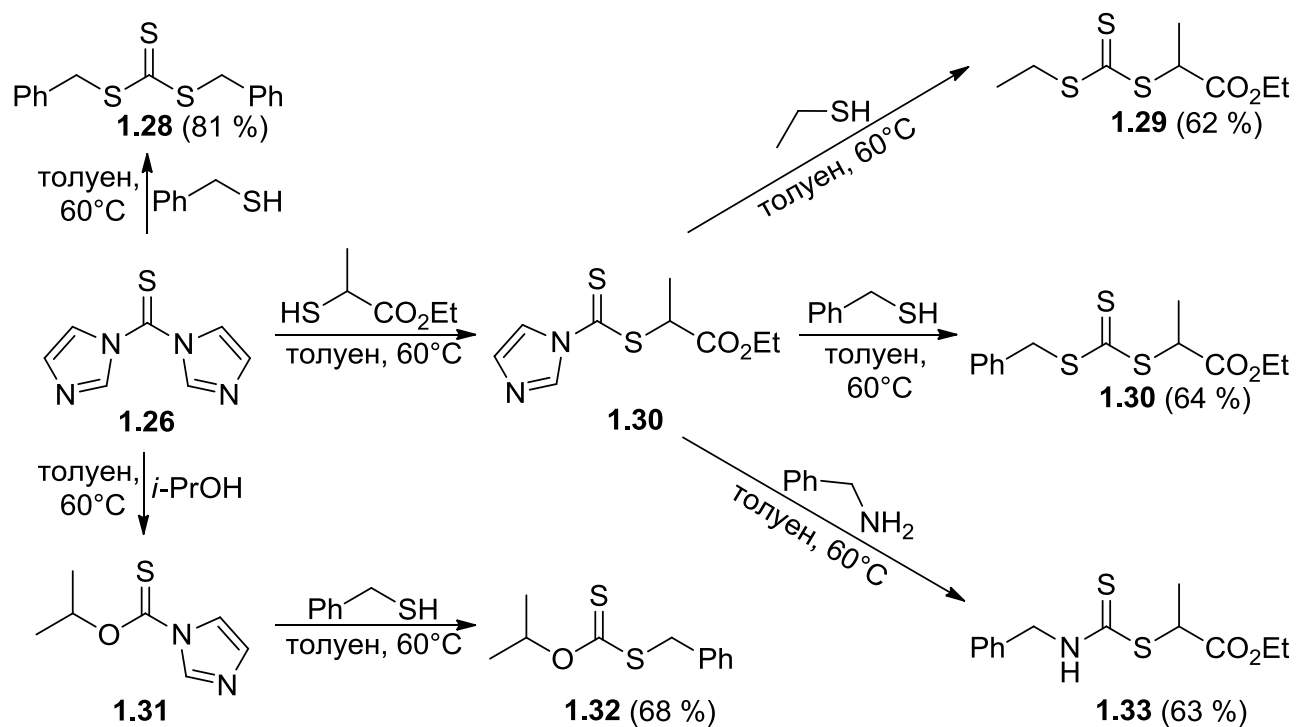


Схема 1.15

Задля можливості використання TCDI, Z-група повинна мати вищу нуклеофільність, аніж імідазол. У цьому сенсі тіофосген має безсумнівну перевагу, оскільки хлорид-аніон — набагато краща відхідна група. Але, тим не менше, висока реакційна здатність та токсичність роблять його не найкращим реагентом у практичному сенсі.

У той час як тіоацилювання за допомогою тіофосгену або TCDI дозволяє отримувати RAFT агенти з менш реакційноздатних вихідних речовин ZH, цей метод також має певні обмеження. Так, введення деяких R-груп (наприклад, ціанометил або 2-ціанопропан-2-іл) ускладнюється проблемами в синтезі та використанні відповідних тіолів [73–75].

1.2.3. Тіонування карбонових кислот та їх естерів

Тіонування карбонільних сполук може здійснюватись за допомогою пентасульфиду фосфору, реагента Лауссона (LR) **1.34** [76], а також реагентів Деві [77]. Механізм тіонування з використанням LR [78] включає взаємодію реакційноздатного дитіофосфініліду **1.35** з карбонільною групою субстрату та подальше розщеплення утвореного гетероциклу (схема 1.16).

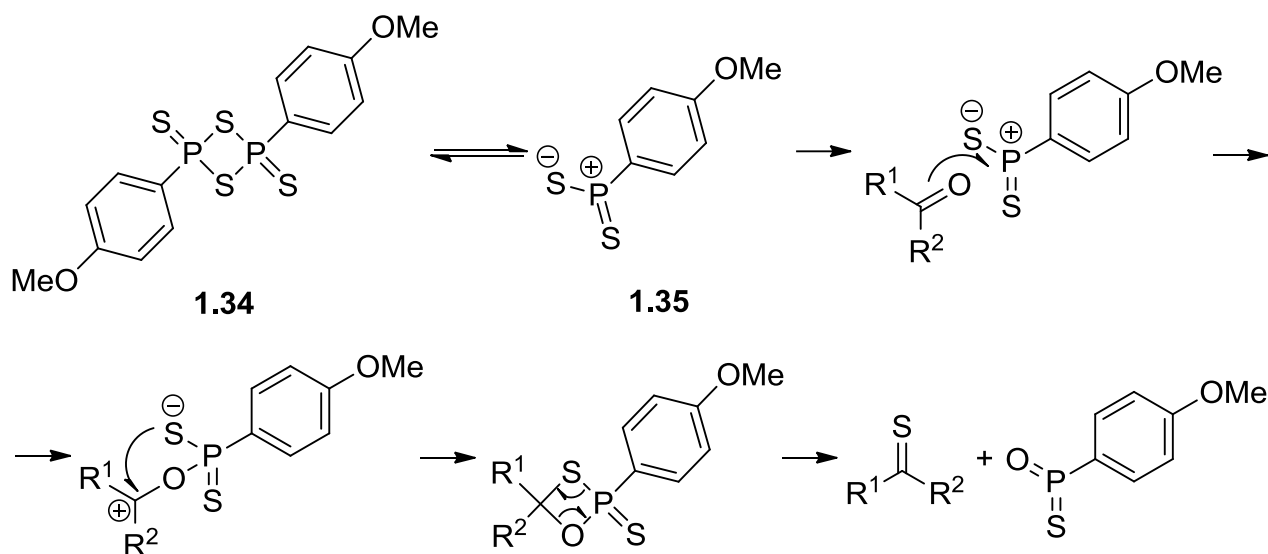


Схема 1.16

В якості прикладу використання LR в синтезі RAFT агентів можна навести отримання *трет*-бутилдитіобензоату **1.37** [26]. Обробка бензоїлхлориду *трет*-бутантіолом дозволяє отримати з виходом 50 % тіолоестер **1.36**, який за допомогою кип'ятіння з LR перетворюється в дитіоестер (схема 1.17).

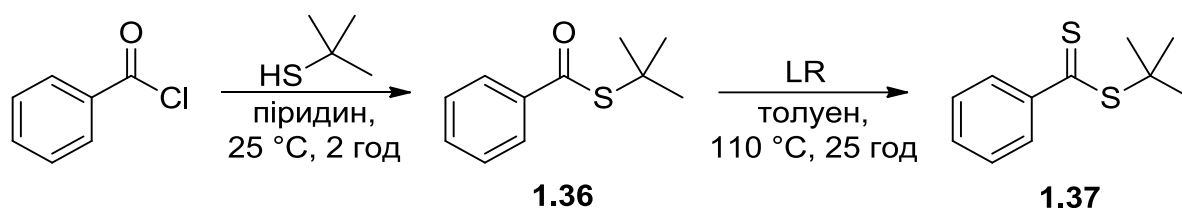


Схема 1.17

У роботі [79] описується використання P_4S_{10} для приготування дитіоестерів виходячи з карбонових кислот та тіолів або спиртів. Запропонований механізм (схема 1.18) включає утворення активованої похідної карбонової кислоти, та її взаємодію з тіолом, який вводиться в реакційну суміш або утворюється *in situ* з

P_4S_{10} та спирту. Механізм подальшого тіонування карбонільної групи аналогічний описаному вище для LR.

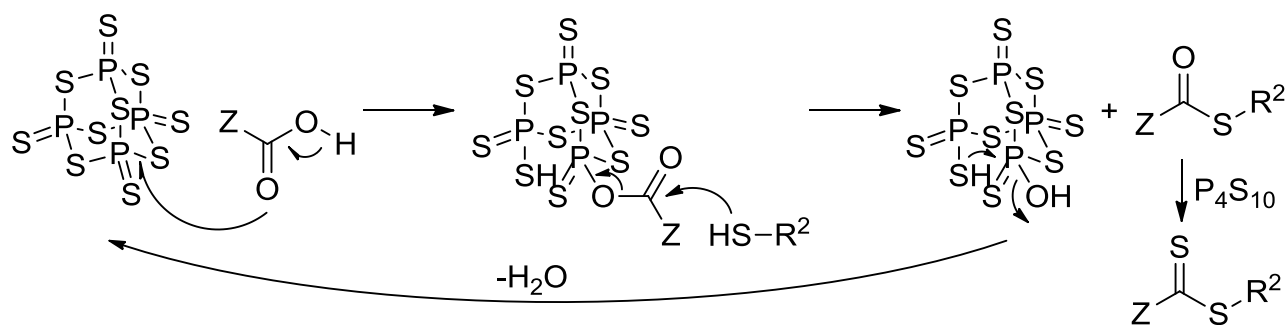


Схема 1.18

На схемі 1.19 наведено приклад синтезу бензил-4-метоксидитіобензоату **1.38** з виходом 91 %, виходячи з 4-метоксибензойної кислоти та бензилмеркаптану [79]. Аналогічним шляхом можуть бути отримані поліфункціональні RAFT агенти виходячи з полікислот [80].

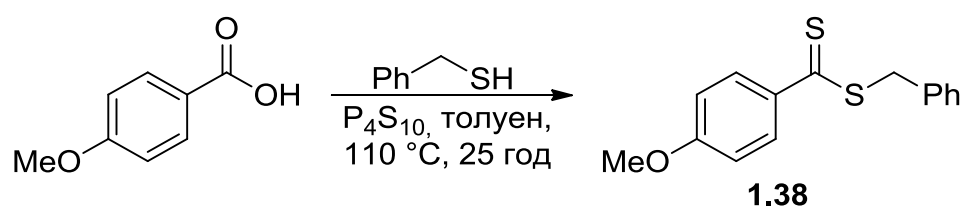


Схема 1.19

До недоліків цього методу слід віднести обмежену доступність деяких вихідних тіолів, прийнятність його лише для синтезу дитіоестерів, а також деякі побічні реакції [79], які звужують ряд прийнятних функціональних груп.

1.2.4. Кетоформна реакція

Кетоформна реакція [81] була адаптована для синтезу тритіокарбонатів [82], дитіокарбаматів та ксантатів [83] з третинними карбоксильними групами. Ключовий крок механізму цього перетворення (схема 1.20) включає нуклеофільне розкриття дихлороепоксидного циклу карбодитіоат-аніоном [82]. Гідроліз отриманого хлорангідриду дозволяє отримати цільові карбоксифункціональні RAFT агенти.

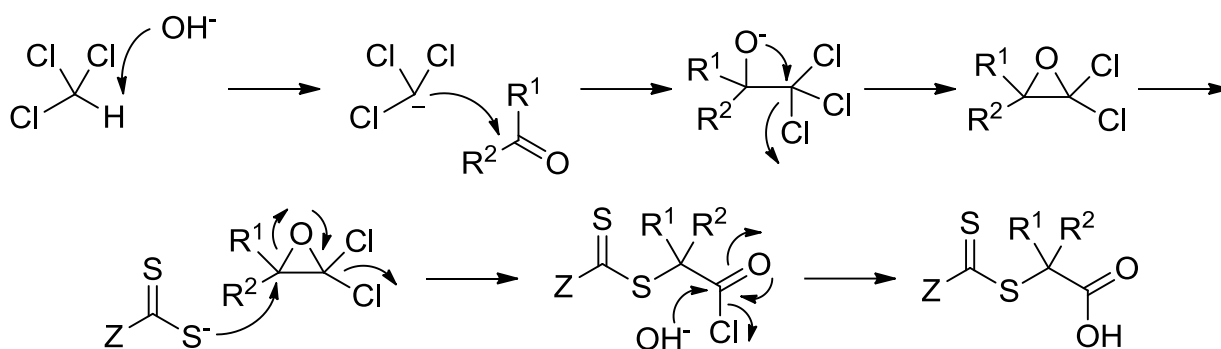


Схема 1.20

Реакція між сірковуглецем, хлороформом, ацетоном та гідроксидом натрію в присутності каталізатора фазового переносу дозволяє отримати симетричний тритіокарбонат **1.39** з виходом 40 % (схема 1.21).

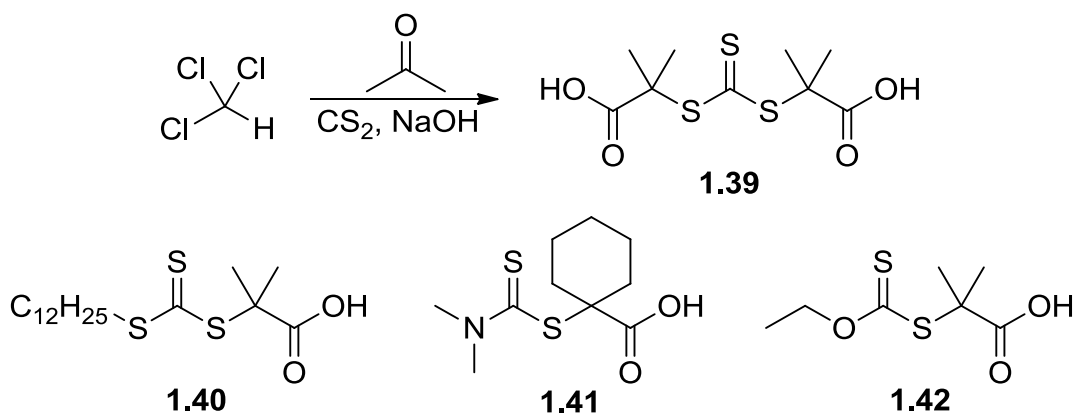


Схема 1.21

Введення до реакційної суміші тіолу, аміну або спирту дозволяє отримувати несиметричні тритіокарбонати, дитіокарбамати або ксантати (наприклад **1.40–1.42**). Цей підхід описано в ряді робіт [84–90] з виходами цільових сполук від 35 % до 100 %. Фірма Lubrizol адаптувала вищезгаданий процес для виробництва тритіокарбонату СТА-1 (рис. 1.5) в мультитонних кількостях [91].

Головна перевага цього підходу — можливість синтезу різноманітних RAFT агентів з третинною карбоною кислотою в ролі R групи всього за один крок. Проте слід мати на увазі двохфазний характер реакційного середовища і ретельно вибирати реагенти [83].

1.2.5. Лужна трансестерифікація

Дитіоестери на основі тіогліколевої кислоти використовуються в ролі вихідних речовин для синтезу RAFT агентів [92–94], завдяки їх простому перетворенню в інші дитіоестери при обробці тіолами. Наприклад, взаємодія сполуки **1.43** з бензилмеркаптаном у лужних умовах, як показано на схемі 1.22, дозволяє отримати дитіобензоат **1.10** з виходом 94 % [95].

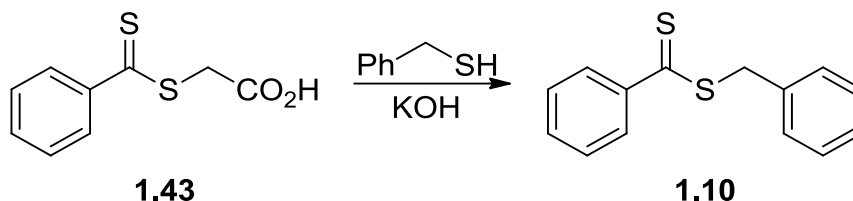


Схема 1.22

При проведенні реакції в водному середовищі та утворенні гідрофобного дитіоестеру, вилучення продукту зі сфери реакції зсуває рівновагу в бік повної трансестерифікації. Аналогічно, в разі проведення реакції в органічному розчиннику, обробка реакційної суміші водним лугом також зсуває рівновагу за рахунок екстракції утвореного тіогліколяту [92].

Незважаючи на простоту такого перетворення, його практичне використання обмежене доступністю відповідних тіолів.

1.2.6. Приєднання дитіокарбонових кислот до алкенів

Взаємодія між дитіокарбоновими кислотами та електронозбагаченими олефінами (наприклад, стирен, α -метилстирен, вінілові естери тощо) призводить до утворення продуктів приєднання за Марковніковим [96]. Наприклад, реакція між дитіобензойною кислотою **1.44** та α -метилстиреном дозволяє отримати кумілдитіобензоат **1.45** з виходом 33 % як показано на схемі 1.23 [97].

Аналогічна методологія дозволила отримати кумілдитіоацетат (вихід 45 %) [57], кумілфенілдитіоацетат **1.46** (вихід 36 %) [98], кумілпіролокарбодитіоат **1.47**

(вихід 28 %) [99], (1-фенілетил)дитіобензоат (вихід 43 %) [26], а також (2,4,4-триметилпент-2-іл)дитіобензоат **1.48** (вихід 36 %) [45].

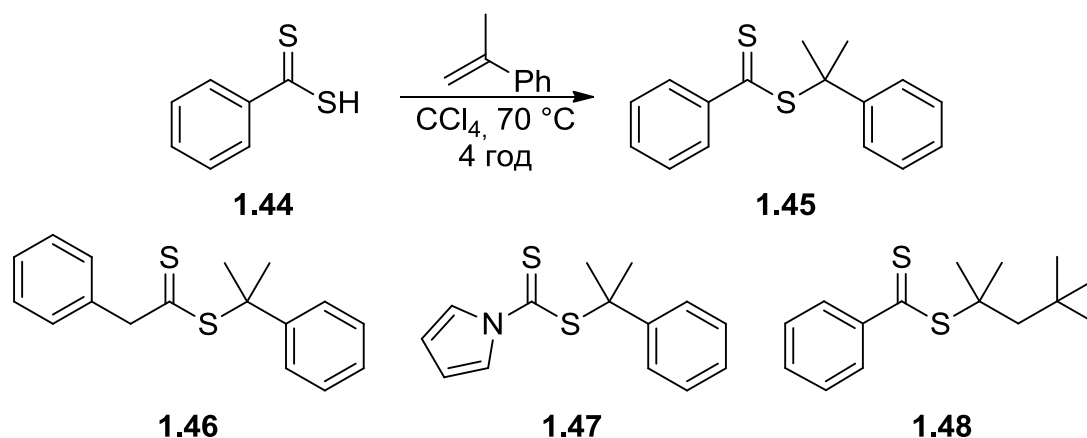


Схема 1.23

У роботі [100] описується регіоселективність приєднання тіобензойної кислоти **1.49** до стирену. В класичних умовах реакція перебігає проти правила Марковнікова з утворенням продукту **1.50**. Проте в присутності кислот Льюїса (наприклад, Монтморилоніт K10) вдається змінити напрямок приєднання з утворенням тіоестеру **1.51**, який перетворюється в цільовий дитіоестер **1.52** дією LR, як показано на схемі 1.24.

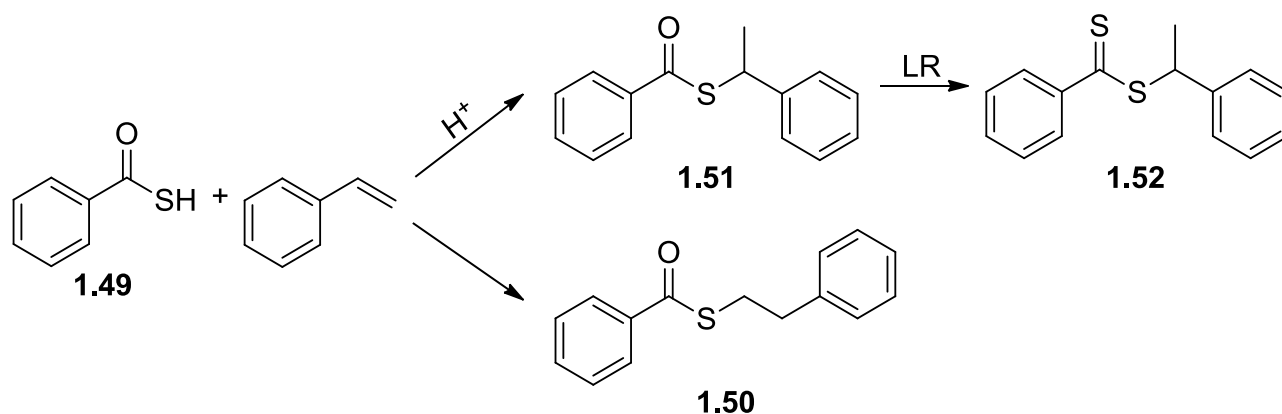


Схема 1.24

У разі реакції з електронозбідненими алкенами (акрилати, метакрилати, акриламіді, метакриламіді тощо) відбувається приєднання за Міхаелем (схема 1.25) [96]. Проте первинні алкіл-радикали — погані радикальні відхідні групи, тому сполуки типу **1.53** не представляють інтересу в ролі RAFT агентів.

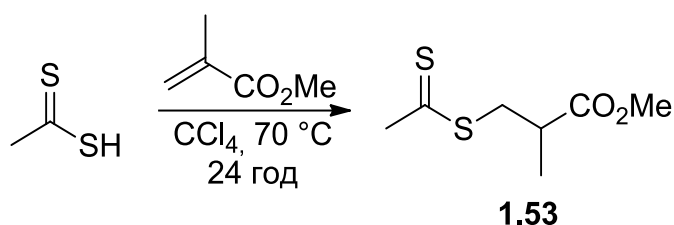


Схема 1.25

У разі використання наведеного методу слід приділяти значну увагу очистці отриманих продуктів, оскільки навіть слідові кількості дитіоокислот можуть призвести до негативних ефектів в ході RAFT полімеризації [101].

1.2.7. Радикальне заміщення в біс(тіоацил)дисульфїдах

Декомпозиція біс(тіоацил)дисульфїдів, таких як сполука **1.54**, при взаємодії з радикалами утвореними з азо-ініціаторів (наприклад, **1.55**) вважається найкращим методом для синтезу RAFT агентів з третинними R-групами. Наприклад, дитіоестер **1.56** утворюється з виходом 68 % (схема 1.26) [102].

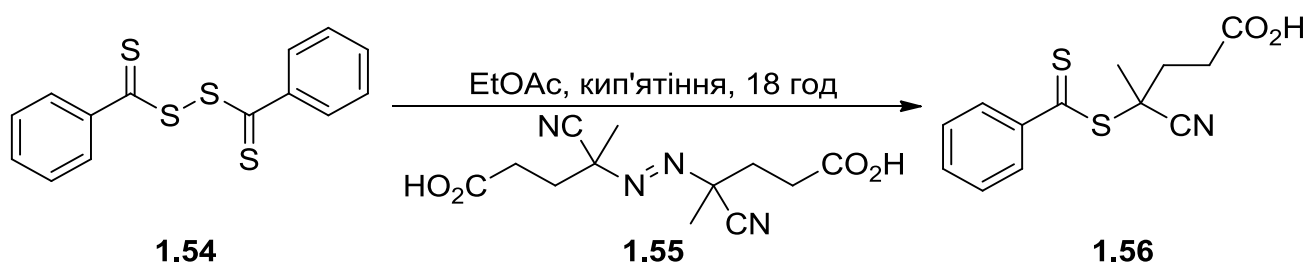


Схема 1.26

Такий метод прийнятний для синтезу всіх чотирьох основних класів RAFT агентів [102–104]. Зазвичай у ролі джерела радикалів використовують надлишок азо-ініціатора, і тому основна домішка — продукти його розкладу (наприклад, тетраметилсукцинонітрил у разі використання АІБН).

Зазвичай біс(тіоацил)дисульфїди утворюються з кількісним виходом при окисненні карбодитіоат-аніонів за допомогою йоду або гексаціаноферату(III) калію [104, 105]. Інший оригінальний варіант — взаємодія карбодитіоат-аніонів з *n*-толуенсульфонілхлоридом [106].

Описаний підхід має виняткове значення, оскільки він чи не єдиний дозволяє синтезувати RAFT агенти для полімеризації метакрилатів та

метакриламідів, проте він також не позбавлений обмежень, таких як низька доступність певних біс(тіоацил)дисульфідів та функціональних азо-ініціаторів.

1.2.8. Радикальна трансестерифікація

Інший важливий метод синтезу RAFT агентів з третинними гомолітичними відхідними групами включає обмін R-груп шляхом нагрівання вихідного RAFT агенту з азо-ініціатором. При цьому задля ефективного обміну вихідна R-група повинна утворювати стабільніший радикал, аніж та, яку треба ввести [26]. Таким чином, дитіоестери з первинними чи вторинними замісниками інертні в умовах реакції. Як приклад на схемі 1.27 наводиться синтез (2-ціанопропан-2-іл)дитіобензоату **1.57** виходячи з кумілдитіобензоату **1.45** та АІБН.

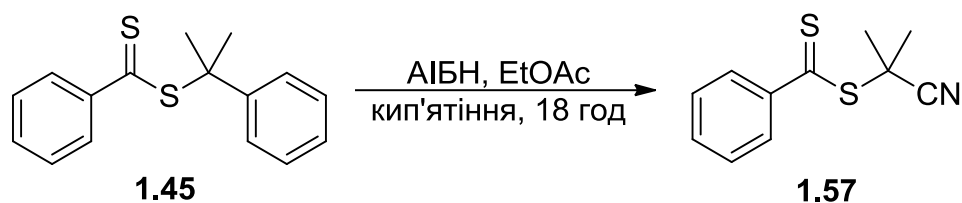


Схема 1.27

У цілому описаний підхід прийнятний лише в разі недоступності відповідних біс(тіоацил)дисульфідів.

1.3. Методи синтезу мінорних класів RAFT агентів

Окрім описаних вище основних класів α -заміщених дитіоформіатів існує певна кількість гетероелементзаміщених RAFT агентів на основі таких елементів як флуор, селен та фосфор. Ця частина присвячена їх синтезам.

1.3.1. Флуорокарбодитіоати та сульфонілметандитіоати

Зазвичай ці сполуки отримують за допомогою тіоацилювання (схема 1.28). Так бензилхлорокарбодитіоат **1.58** можна отримати з виходом 50 %, виходячи з

тіофосгену **1.23** та бензилмеркаптану. Далі за допомогою його реакції з KF можна отримати бензилфлуорокарбодитіоат **1.59** з виходом 50 % [107]. Аналогічно при взаємодії з метил- або фенілсульфінатом натрію утворюються бензилсульфонілметандитіоати **1.60** з виходами 10 % (CH₃) або 70 % (Ph) [108].

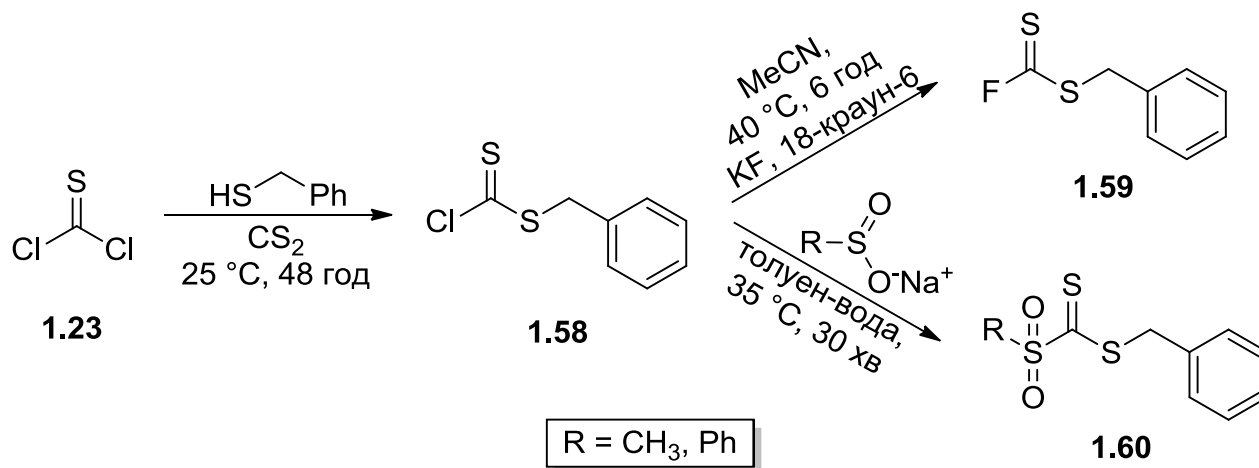


Схема 1.28

1.3.2. Селеновмісні RAFT агенти

Останнім часом значний інтерес викликають RAFT агенти, отримані шляхом заміни сульфуру на селен [109–114], у зв'язку зі схожістю та в той же час відмінністю властивостей цих елементів. Робота [109] присвячена синтезу ряду диселенокарбаматів шляхом *one-pot* взаємодії між вторинним аміном, селеновуглецем CSe₂ **1.61** та алкілгалогенідом або алкеном (схема 1.29). У зв'язку з високою реакційною здатністю та схильністю селеновуглецю до самополімеризації, синтез диселенокарбамат-аніонів **1.62** проводили при низькій температурі та без розчинника. Алкілювання солі **1.62** за допомогою первинних або вторинних алкілгалогенідів дозволяє отримати селенокарбамати **1.63** з хорошими (72–92 %) виходами. Аналогічно, за допомогою реакції Міхаеля можна отримати сполуки **1.64** з виходами 83–91 %, проте вони не представляють інтересу в контексті RAFT полімеризації.

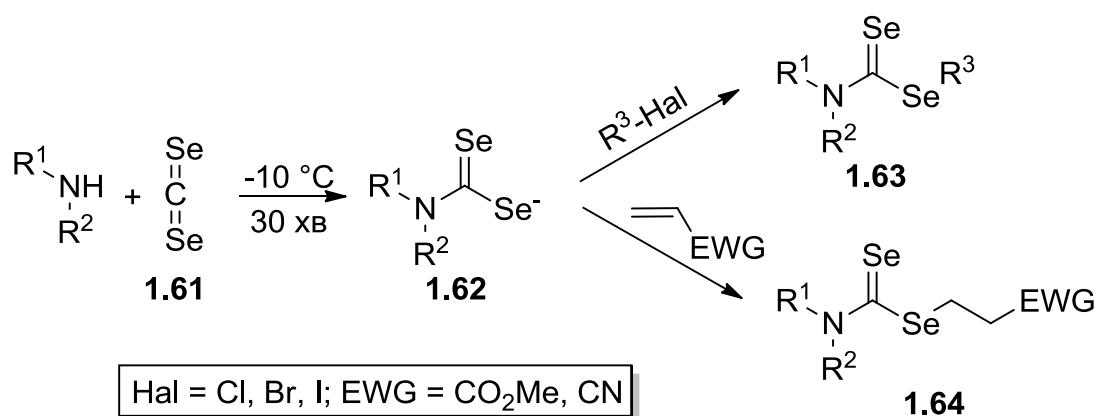


Схема 1.29

У наступних роботах [110, 111] цей підхід було адаптовано для синтезу диселенокарбонатів та тіодиселенокарбонатів, як показано на схемі 1.30.

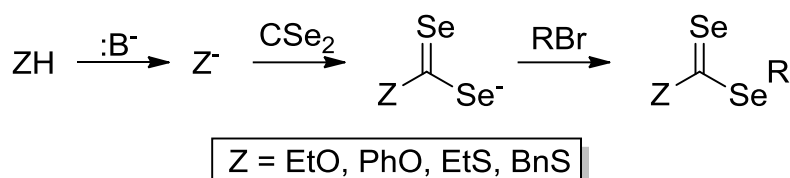


Схема 1.30

Там само [111] описано синтез дибензилселенодитіокарбонату **1.66** та дибензилтриселенокарбонату **1.68** за допомогою алкілювання тіодиселенокарбонату **1.65** та триселенокарбонату **1.67** аніонів (схема 1.31).

Незважаючи на простоту та ефективність цього методу, головний його недолік — використання CSe₂, у зв'язку з його нестабільністю та високою токсичністю [112]. Тому було розроблено ряд синтезів селенорганічних сполук, які спрямовані на мінімізацію його використання [113–115]. Вони ґрунтуються на використанні селеніду натрію [111], який може бути отриманий безпосередньо перед реакцією відновленням селену борогідридом натрію.

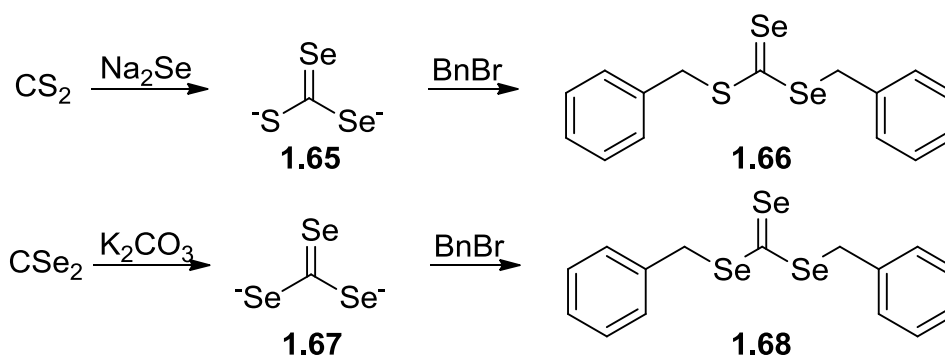


Схема 1.31

У роботі [113] описується синтез диселенокарбамату натрію **1.69** шляхом приєднання гідроселеніду натрію до фенілселеноціанату і його циклізація в досить цікавий гетероциклічний RAFT агент **1.70** з виходом 37 % (схема 1.32).

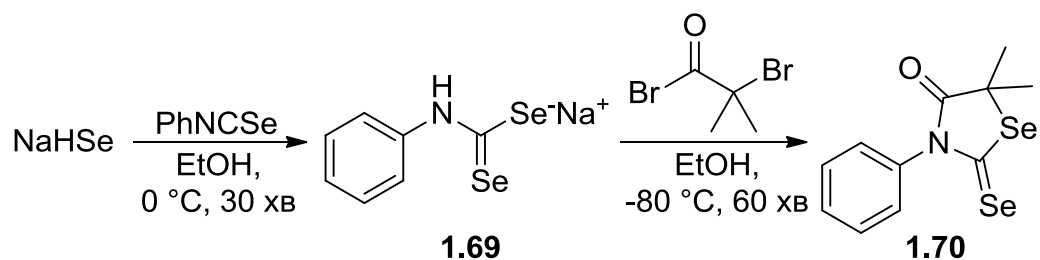


Схема 1.32

Олексій Брусиловець розробив простий та ефективний синтез [114] *N,N*-диметилдиселенокарбаматів **1.72**, виходячи з гідроселеніду натрію та хлориду (дихлорометилен)диметиламонію **1.71** (схема 1.33).

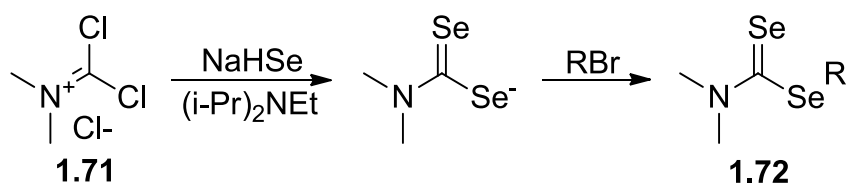


Схема 1.33

Цікавий підхід було використано для синтезу біс(селенобензоїл)диселеніду **1.73**, виходячи з бензилхлориду та елементного селену [115]. Радикальне диспропорціонування сполуки **1.73** з азо-ініціатором **1.55** дозволило отримати з загальним виходом 32 % диселенобензоат **1.74**, як показано на схемі 1.34. Описаний метод можна визнати найкращим з точки зору зеленої хімії, оскільки він дозволяє уникнути використання сильнопахнучих та високотоксичних селеновуглецю та селенідів.

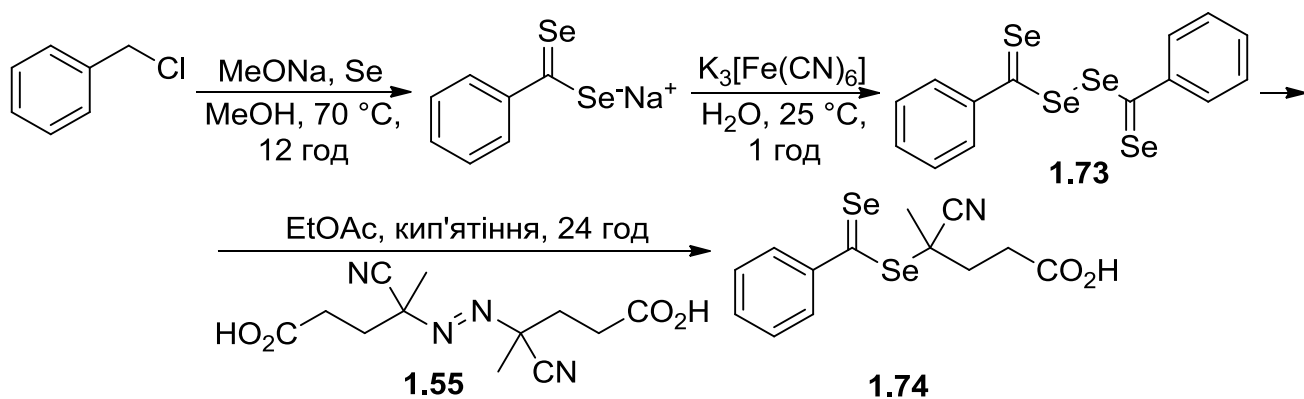


Схема 1.34

1.3.3. Фосфорорганічні RAFT агенти

Особливої уваги удостоєні RAFT агенти з атомом фосфору поєднаним безпосередньо з тіокарбонільною групою. З позиції подібності властивостей ксантатів та дитіокарбаматів, фосфіноїлметандитіоати повинні бути аналогами несиметричних тритіокарбонатів. Перше припущення про можливість використання (діетоксифосфорил)метандитіоатів у ролі RAFT агентів було зроблене в роботі [2]. Пізніше з'явився ряд робіт присвячених їх синтезу та властивостям [116–120]. В якості вихідної речовини використовувались діетилфосфіт або діетилтіофосфіт (схема 1.35). Депротонування дією гідриду натрію з наступним приєднанням утвореного аніону до сірковуглецю дозволяє отримати карбодитіоат натрію **1.75**, алкілювання якого дозволяє отримати з хорошими виходами (65–78 %) дитіоформіати **1.76** [116–118].

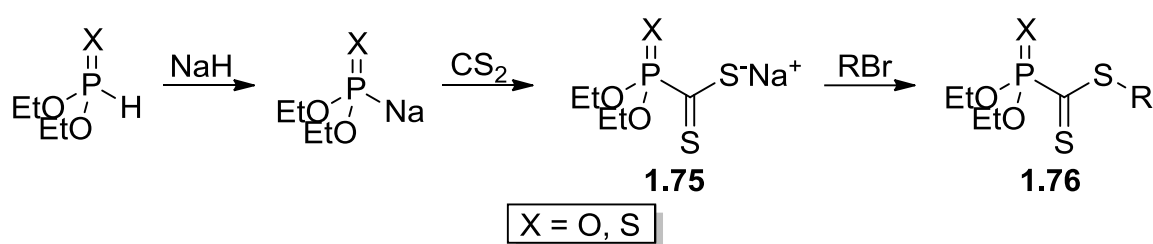


Схема 1.35

Оскільки спроби окиснення солей **1.75** до відповідних біс(тіоацил)дисульфідів були невдалими [119], для синтезу (діетоксифосфорил)метандитіоатів з третинними R-групами була використана радикальна трансестерифікація. Таким чином, RAFT агент **1.78** був отриманий з виходом 80 % за допомогою реакції АІБН та трифенілметил(діетоксифосфорил)метандитіоату **1.77** (схема 1.36) [119].

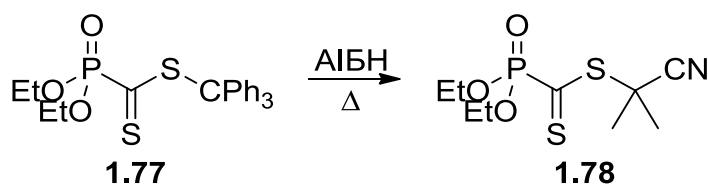


Схема 1.36

Окрім цього, в роботі [120] описаний синтез бібліотеки фосфорилметандитіоатів з широкою варіацією замісників як навколо атома фосфору, так і в дитіоформіатній групі з використанням відносно м'якої основи — карбонату цезію.

У працях [121, 122] описуються синтези та використання в RAFT полімеризації комплексів (дифенілфосфіноіл)метандитіоатів з карбонілами металів **1.80**, які можуть бути отримані з комплексів дифенілфосфіну **1.79** аналогічно методу описаному вище для фосфітів (схема 1.37).

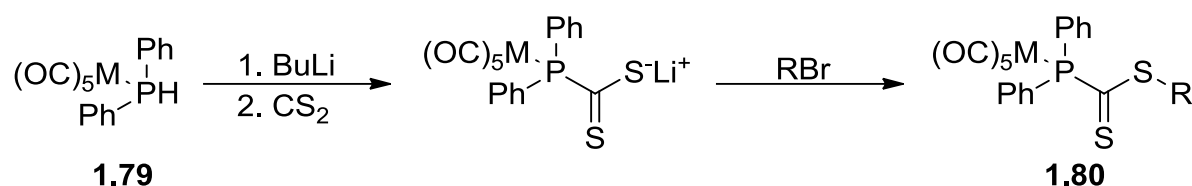


Схема 1.37

Незважаючи на це, існує значна кількість інших варіантів заміщення навколо атома фосфору, які можуть бути використані для модифікації реакційної здатності фосфорорганічних RAFT агентів.

1.4. Стананкарбодитіоати та методи їх синтезу

Незважаючи на синтетичну доступність триалкілстанан- та триарилстананкарбодитіоатів **1.84** [123–131], до цього часу не було здійснено жодних спроб використання цих сполук у ролі регуляторів для RAFT полімеризації, а кількість їх представників обмежена. На сьогоднішній день описано всього одинадцять сполук цього класу, які можуть бути синтезовані за допомогою методу показаного на схемі 1.38. Вихідна речовина, наприклад, трифенілстанілхлорид **1.81** відновлюється металічним літієм до трифенілстанілітію **1.82**. Ця реакція дуже чутлива до дисперсності літію, і повне перетворення може тривати декілька діб. Потім отриманий аніон приєднується до сірководню з утворенням трифенілстананкарбодитіоату літію **1.83**, алкілювання якого дозволяє отримати алкілтрифенілстананкарбодитіоати **1.84**.

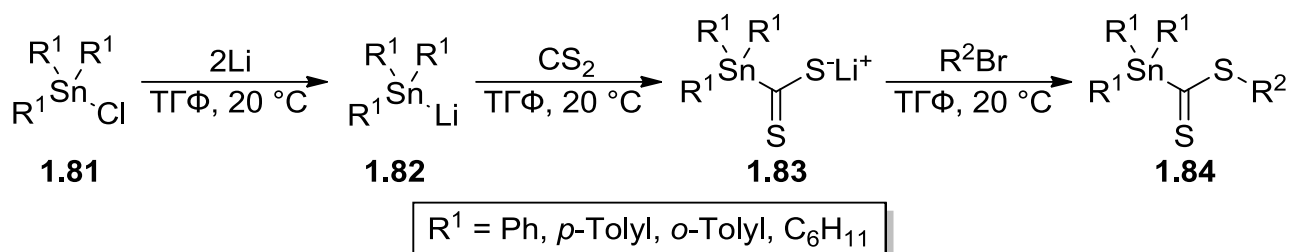


Схема 1.38

Всього в літературі описано дев'ять трифенілстананкарбодитіоатів [126–128, 131], де R^2 = метил, етил, ізопропіл, аліл, бензил, 1,3-пропіліден, 1,4-бутиліден, трифенілстаніл, трифенілстанілметил. У роботах [126, 129] описано метилові естери трициклогексилстанан-, три-*o*-толілстанан- та три-*n*-толілстананкарбодитіоатів. Також було встановлено структури двох сполук за результатами РСД [124, 130] — для метил- та бензилтрифенілстананкарбодитіоату.

1.5. Висновки до розділу 1

Незважаючи на сотні описаних RAFT агентів, пошуки “універсального” СТА, який буде здатний контролювати полімеризацію як “більш активованих” так і “менш активованих” мономерів, залишаються актуальними. Спроби використання *ab initio* розрахунків для цієї мети показали незадовільну ефективність, тому єдиним прийнятним методом залишається прямий синтез нових RAFT агентів та їх випробування в радикальній полімеризації.

На сьогоднішній день описана обмежена кількість фосфорилметандитіоатів та триарилстананкарбодитіоатів, методи їх синтезу, а також їхня ефективність у контрольованій радикальній полімеризації залишаються маловивченими.

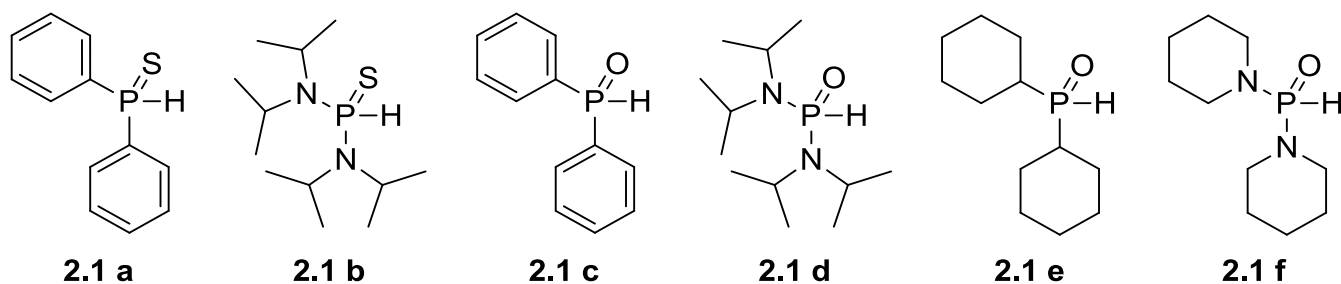
Також у ряді статей [17, 122] наводиться можливість використання ЯМР *in situ* для дослідження перебігу полімеризації. Введення атома фосфору або стануму в α -положення дитіоформіату відкриває нові обрії для дослідження кінетики полімеризації та характеристики отриманих полімерів за допомогою методів гетероядерного ЯМР [132].

РОЗДІЛ 2

СИНТЕЗИ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ RAFT АГЕНТІВ

2.1. Синтез фосфорилметандитіоатів

Аналіз літературних даних показав, що на сьогодні описано всього лиш близько десяти спроб використання фосфорорганічних RAFT агентів, і їхня ефективність у контрольованій радикальній полімеризації залишається малодослідженою. В результатах дисертаційної роботи Ролана Жажа [133] запропоновано синтез трьох фосфоровмісних дитіоформіатів, виходячи з дифенілфосфінсульфіду **2.1 a**, біс(діізопропіламіно)фосфінсульфіду **2.1 b** або дифенілфосфіноксиду **2.1 c**. Попередні результати їх досліджень у RAFT полімеризації показали, що (1-фенілетил)(дифенілфосфорил)метандитіоат та (1-фенілетил)(дифенілфосфоротіоїл)метандитіоат мають практично однакову реакційну здатність, у той час як варіація інших замісників навколо фосфору суттєво змінює реакційну здатність тіокарбонільної групи і, відповідно, ефективність контролю над полімеризацією.

Рис. 2.1. Структури фосфіноксидів **2.1 a-f**

Тому для нашого дослідження було прийняте рішення зосередитися в першу чергу на варіації замісників навколо центрального атома фосфору. Для цього було синтезовано ряд із шести фосфорилметандитіоатів з використанням дещо модифікованого синтетичного методу описаного в роботі [133]. В якості вихідних речовин були обрані дифенілфосфіноксид **2.1 c** [134], біс(діізопропіламіно)фосфіноксид **2.1 d** [135], дициклогексилфосфіноксид **2.1 e** [136] та ди(піперидин-1-іл)фосфіноксид **2.1 f** [137] (рис. 2.1), оскільки вони

представляють чотири різні види заміщення навколо фосфору. Сполуки **2.1 c-f** можуть бути отримані в кількостях від двадцяти грамів з хорошими виходами та високою чистотою за методиками, описаними в роботах [134–137]. Фосфіноксиди **2.1 c-e** — стійкі кристалічні речовини, тоді як ди(піперидин-1-іл)фосфіноксид **2.1 f** — нестабільна рідина, яку можна зберігати протягом декількох тижнів у холодильнику.

На першій стадії фосфіноксиди **2.1 c-f** депротонуються за допомогою еквівалентної кількості бутиллітію при низькій температурі. Утворення сполук **2.2 a-d** супроводжується виникненням характерного забарвлення від жовтого до темно-оранжевого, залежно від заміщення. Потім реакційну суміш обробляють надлишком сірковуглецю з утворенням темно-червоного розчину фосфорилметандитіоатів літію **2.3 a-d**. На кінцевій стадії утворену сіль алкілюють 1-(бромоетил)бенzenом для синтезу сполук **2.4 a-d** або метил-2-бромпропіонатом для синтезу сполук **2.4 e-f** (схема 2.1).

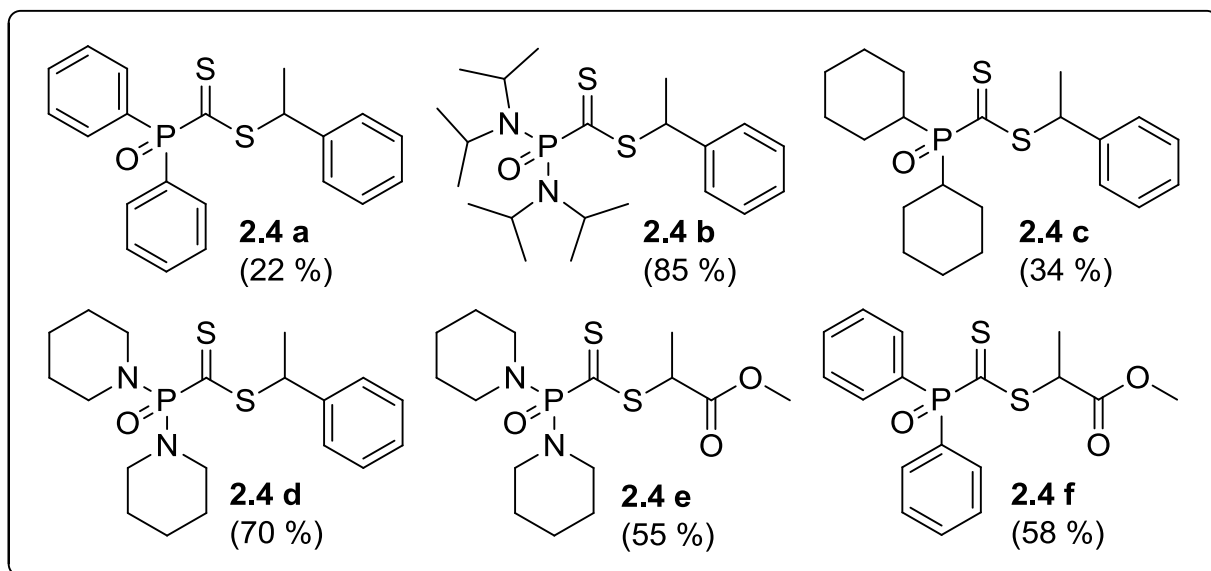
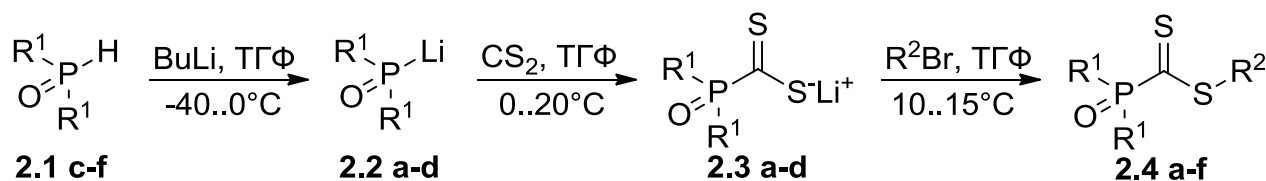


Схема 2.1

Утворення кінцевого продукту супроводжується дуже мальовничою зміною з червоного на насичено-рожеве забарвлення. Власне, характеристичне рожеве

збарвлення фосфорилметандитіоатів слугує критерієм успішного синтезу. Після концентрування реакційної суміші при пониженому тиску та очистки за допомогою хроматографії, сполуки **2.4 a-c** були отримані в вигляді рожевих кристалів, у той час як сполуки **2.4 e-f** існують у вигляді в'язких рожевих рідин.

Виходи та чистота отриманих фосфорилметандитіоатів сильно залежать від структури вихідного фосфіноксиду (схема 2.1). Найкращі результати отримані для сполук **2.4 b,d,e**, які містять зв'язок фосфор-нітроген, виключення складає лише (дифенілфосфорил)метандитіоат **2.4 f**. При цьому варто зазначити, що задля отримання найкращих результатів, при синтезі сполук **2.4 a,c,f** слід жорстко дотримуватися температурного режиму та умов методики, оскільки навіть незначні відхилення можуть привести до зниження виходу.

Структури сполук **2.4 a-f** були підтверджені за допомогою ЯМР, ІЧ спектроскопії та МСВР.

МСВР з електроспрей-іонізацією дозволила зареєструвати піки молекулярних йонів для всіх шести сполук **2.4 a-f**. Отримані значення m/z співпадають з теоретично розрахованими з точністю не менше ніж 99,999%.

Аналіз ^1H ЯМР спектрів синтезованих дитіоформіатів дозволив запропонувати критерієм доведення будови значення хімічних зсувів та КССВ сигналів протонів метильної та метинової груп у складі спільного для всіх шести сполук фрагменту $\text{SCH}(\text{CH}_3)$. Хімічні зсуви метинових протонів в сполуках **2.4 a-d** знаходяться в області 5,00..5,25 м.ч., тоді як у сполуках **2.4 e,f** вони зсунуті в сильне поле з хімічними зсувами 4,60..4,70 м.ч. Розщеплення на дублет кваттетів з КССВ $^3J_{\text{H,H}} = 7,1..7,3$ Гц та $^4J_{\text{P,H}} = 1,2..2,1$ Гц (таблиця 2.1) вказують на взаємодію цих протонів із сусідньою метильною групою та атомом фосфору. Сигнали метильних груп спостерігаються у вигляді дублету дублетів з хімічними зсувами 1,67..1,71 м.ч. та 1,56..1,58 м.ч. в сполуках **2.4 a-d** та **2.4 e,f**, відповідно. Значення КССВ $^3J_{\text{H,H}}$ підтверджують кореляцію з протонами метинової групи, тоді як $^5J_{\text{P,H}}$ має значення 0,6..1,0 Гц, що вказує на слабку спіно-спінову взаємодію між протонами та фосфором через 5 зв'язків.

Основний критерій доведення будови за допомогою ^{13}C ЯМР спектроскопії — сигнал тіокарбонільної групи в вигляді дублету в області 235..243 м.ч. (таблиця 2.1). Значення КССВ $^1J_{\text{P,C}}$ дуже сильно варіюються залежно від заміщення навколо атома фосфору. Так, сполуки **2.4 b,d,e** з “амідним” фосфором мають найвищі значення — близько 130 Гц, тоді як в інших сполуках константи розщеплення майже вдвічі менші — близько 75 Гц для сполук з дифенілфосфорильним фрагментом **2.4 a,f** та всього 52,8 Гц для сполуки **2.4 c**.

Таблиця 2.1

Ключові спектральні характеристики сполук 2.4 a-f

сполука	2.4 a	2.4 b	2.4 c	2.4 d	2.4 e	2.4 f
^1H ЯМР						
δ_{CH} , м.ч.	5,23	5,04	5,14	5,14	4,61	4,68
$^3J_{\text{H,H}}$, Гц	7,2	7,1	7,1	7,1	7,3	7,3
$^4J_{\text{P,H}}$, Гц	2,1	1,8	1,7	1,7	1,2	1,4
δ_{CH_3} , м.ч.	1,74	1,67	1,67	1,71	1,56	1,58
$^3J_{\text{H,H}}$, Гц	7,2	7,2	7,1	7,1	7,4	7,4
$^5J_{\text{P,H}}$, Гц	0,9	0,7	---	0,6	1,0	0,8
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР						
δ_{CS_2} , м.ч.	235 [133]	242,8	237,5	235,0	235,5	235,3
$^1J_{\text{P,C}}$, Гц	76,1 [133]	126,2	52,8	130,4	130,3	74,8
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР						
δ , м.ч.	24,9	14,9	51,4	14,1	14,1	22,9
ІЧ						
$\nu_{\text{P=O}}$, cm^{-1}	1190,0	1218,0	1164,3	1217,7	1217,9	1198,9
$\nu_{\text{C=S}}$, cm^{-1}	1097,1	1092,0	1081,3	1083,5	1069,3	1098,9
$\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}	---	---	---	---	1738,7	1737,6
МСВР						
$m/z_{\text{отр.}}$	383,0685	429,2170	395,1626	397,1538	379,1272	365,0441
$m/z_{\text{розн.}}$	383,0685	429,2163	395,1632	397,1537	379,1279	365,0441

Як і очікувалось, ^{31}P ЯМР виявився найчутливішим інструментом підтвердження структури синтезованих сполук. Найвище значення хімічного зсуву, а саме 51,4 м.ч. зафіксоване для сполуки **2.4 c**, в той час як спектри сполук **2.4 a,f** та **2.4 b,d,e** містять сигнали з хімічним зсувом близько 25 м.ч. та 15 м.ч., відповідно (таблиця 2.1). Такі відмінності в хімічних зсувах природні для фосфіноксидів і викликані в першу чергу стеричними факторами — введення об'ємних замісників викликає дезекранування атома фосфору, що й спостерігається в разі сполуки **2.4 c** з об'ємними циклогексильними групами.

ІЧ спектри містять характеристичну смугу поглинання подвійного зв'язку тіокарбонільної групи в області 1069..1099 cm^{-1} . Вони лежать в області характерній для α -заміщених дитіоформіатів [122, 138, 139] і дещо варіюються залежно від природи замісників навколо атома фосфору. Смуга коливання подвійного зв'язку $\text{P}=\text{O}$ лежить в інтервалі хвильових чисел 1164,3..1198,9 cm^{-1} для сполук **2.4 a,c,f** та близько 1218 cm^{-1} для сполук **2.4 b,d,e**. Додатково, спектри сполук **2.4 e,f** містять інтенсивну смугу поглинання карбонільної групи з хвильовою частотою близько 1738 cm^{-1} .

Структури фосфорилметандитіоатів **2.4 b,c** були підтверджені за допомогою РСД (рис. 2.2).

ЯМР спектри сполук **2.4 a-f** та детальні описи результатів РСД сполук **2.4 b,c** наведені в додатках 1–23.

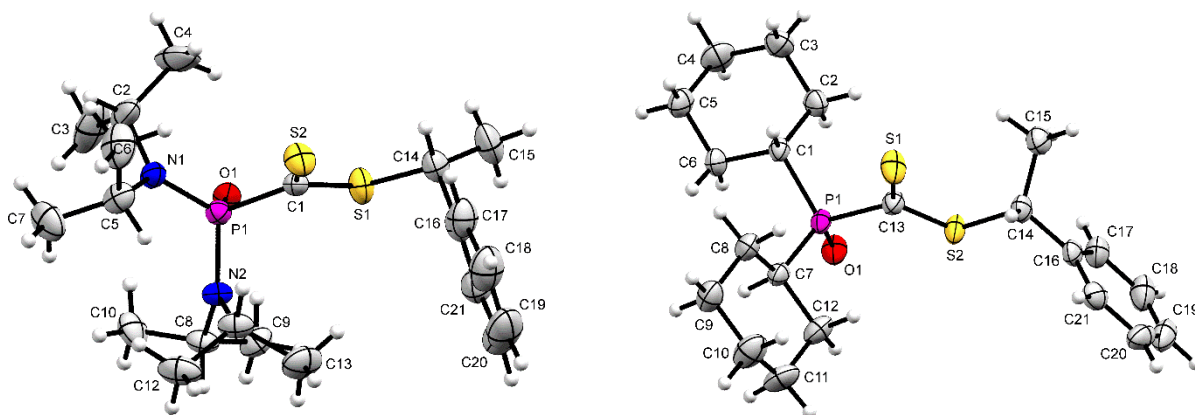


Рис. 2.2. Молекулярні структури сполуки **2.4 b** (ліворуч) та **2.4 c** (праворуч) згідно результатів РСД

2.2. Синтези триарилстананкарбодитіоатів

Триарилстананкарбодитіоати понад 30 років залишалися поза сферою наукового інтересу. Кількість їх представників можна перелічити на пальцях, властивості майже не вивчені і, незважаючи на наявність реакційноздатної тіокарбонільної групи, можливість їх використання в RAFT полімеризації так ніколи й не вивчалась. Саме тому вони були обрані одним із ключових об'єктів нашого дослідження.

2.2.1. Алкілювання триарилстананкарбодитіоатів натрію

Для синтезу було обрано модифікований літературний метод [126] з використанням у ролі вихідної речовини комерційно доступного трифенілстанілхлориду або синтетично доступного три-*n*-толілстанілхлориду [140]. На відміну від літературного методу, для відновлення триарилстанілхлоридів **2.5 a,b** нами було застосовано нафталенід натрію замість металічного літію. Така модифікація дозволила значно скоротити тривалість реакції та досягнути вищих виходів і чистоти цільових продуктів. Далі отримані триарилстанілнатрії приєднуються за подвійним зв'язком CS₂ з утворенням рожевих триарилстананкарбодитіоатів натрію **2.6 a,b**. Вони досить стабільні в розчині, що дозволяє зберігати їх протягом декількох тижнів у холодильнику. В подальшому вони можуть бути трансформовані у відповідні алкілтриарилстананкарбодитіоати **2.7 a-h** за допомогою алкілювання відповідними алкілбромідами (схема 2.2).

Після очистки, сполуки **2.7 a-d,g,h** були отримані в вигляді рожевих кристалів, у той час як сполуки **2.7 e,f** — у вигляді в'язких рожевих рідин. Слід зауважити, що (ціанометил)трифенілстананкарбодитіоат **2.7 f** термічно нестабільний навіть при температурі -25 °С, що сильно звужує межі його використання. Тим не менше, його структура була всесторонньо досліджена за допомогою ЯМР, а також РСД.

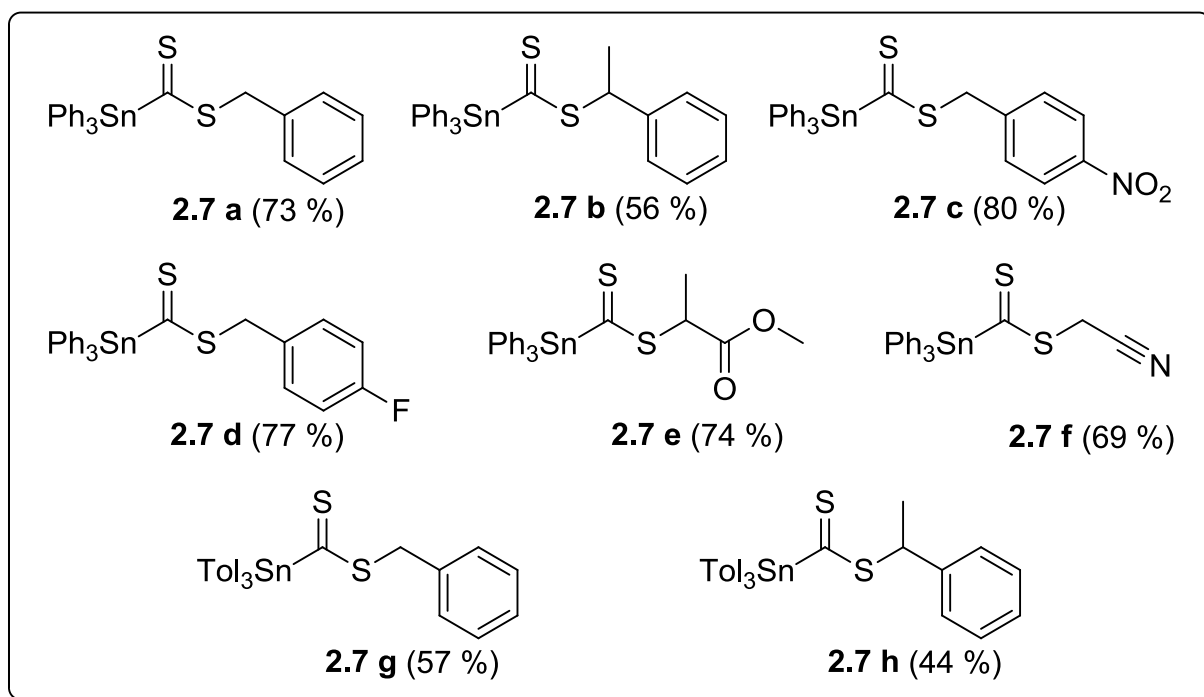
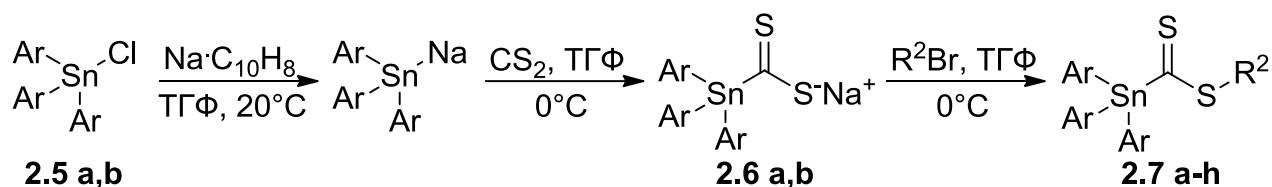


Схема 2.2

Спектральні характеристики та результати РСД для синтезованого нами бензилтрифенілстананкарбодитіоату **2.7 a** виявилися ідентичними до наведених у роботі [130].

Ключові спектральні характеристики трифенілстананкарбодитіоатів **2.7 a-f** та три-*n*-толілстананкарбодитіоатів **2.7 g,h** за результатами ЯМР, ІЧ спектроскопії та МСВР наводяться в таблицях 2.2 та 2.3, відповідно.

Елементний склад сполук **2.7 a-h** підтверджений з використанням МСВР з хімічною іонізацією. Слід зауважити, що сигнал молекулярного йону в мас-спектрах цих сполук малоінтенсивний внаслідок лабільності зв'язку Sn-C.

Сигнали протонів метиленових або метинових протонів у ^1H ЯМР спектрах дитіоформіатів **2.7 a-h** (таблиці 2.2, 2.3) знаходяться в області 4,18..4,46 м.ч. для SCH_2 -груп (псевдотриплети) або 5,29..5,86 м.ч. для SCH -груп (мультиплети). В зв'язку з невисокою природною концентрацією ядер ^{119}Sn — всього 8,59 % [132], кожен сигнал протонів проявляється у вигляді суперпозиції нерозщепленого та розщепленого сигналів зі співвідношенням інтенсивностей близько 9:1. Нерідко

інтенсивність сателітів нижча інтенсивності шуму, і розщеплення виявити не вдається. КССВ ${}^4J_{\text{Sn,H}}$ мають значення від 2,3 Гц для ціанометильної групи до 7,3 Гц для 1-фенілетильної, що співпадає з очікуванням для дальньої спин-спінової взаємодії через чотири зв'язки.

Таблиця 2.2

Ключові спектральні характеристики сполук 2.7 а-ф

сполука	2.7 а	2.7 б	2.7 с	2.7 д	2.7 е	2.7 ф
${}^1\text{H}$ ЯМР						
$\delta_{\text{CH/CH}_2}$, м.ч.	4,43	5,84	4,18	4,29	5,29	4,23
${}^3J_{\text{H,H}}$, Гц	---	7,1	---	---	7,3	---
${}^4J_{\text{Sn,H}}$, Гц	4,2	7,3	---	---	5,9	2,3
${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ ЯМР						
δ_{CS_2} , м.ч.	264,7	264,0	264,8	265,0	263,3	262,6
${}^{119}\text{Sn}\{{}^1\text{H}\}$ ЯМР						
δ_{Sn} , м.ч.	-191,0	-192,7	-187,2	-190,4	-186,6	-179,5
ІЧ						
$\nu_{\text{C=S}}$, cm^{-1}	1046,6	1040,5	1044,0	1050,0	1046,4	---
МСВР						
$m/z_{\text{отр.}}$	515,0245	533,0482	564,0101	537,0179	511,0178	---
$m/z_{\text{пор.}}$	515,0259	533,0420	564,0114	537,0169	511,0157	---

Хімічні зсуви тіокарбонільних груп в ${}^{13}\text{C}$ ЯМР спектрах мають чи не найвище значення серед відомих α -заміщених дитіоформіатів — до 265 м.ч. Тут слід відмітити, що це значення виходить за межі типового спектрального вікна для ${}^{13}\text{C}$ ЯМР, яке обмежується 250 м.ч. Залежно від відстані до атома стануму, ряд сигналів атомів карбону розщеплюється в псевдотриплети зі значеннями КССВ до 550 Гц (${}^1J_{\text{P,C}}$ *inco*-атомів карбону в трифенілстанільній групі).

Сигнали стануму в ${}^{119}\text{Sn}$ ЯМР спектрах лежать в області -179,5..-192,7 м.ч. і сильно варіюються, залежно від природи замісника сполученого з атомом сульфуру. Цей сигнал слугує універсальним критерієм доведення будови,

оскільки спостерігається лише в сполуках з триарилстананкарбодитіоат-фрагментом. Загалом, для підтвердження структури отриманих сполук достатньо комбінації ^1H та ^{119}Sn ЯМР спектроскопії.

Таблиця 2.3

Ключові спектральні характеристики сполук 2.7 g,h

сполука		2.7 g	2.7 h
^1H ЯМР	$\delta_{\text{CH/CH}_2}$, м.ч.	4,46	5,86
	$^3J_{\text{H,H}}$, Гц	---	7,1
	$^4J_{\text{Sn,H}}$, Гц	4,3	7,0
^{13}C ЯМР	δ_{CS_2} , м.ч.	266,3	265,5
^{119}Sn ЯМР	δ_{Sn} , м.ч.	-181,3	-182,9
ІЧ	$\nu_{\text{C=S}}$, cm^{-1}	1040,1	1044,1
МСВР	$m/z_{\text{отр.}}$	559,0730	571,0887
	$m/z_{\text{розр.}}$	559,0727	571,0885

ІЧ спектри сполук **2.7 a-e** містять характеристичні смуги поглинання тіокарбонільної групи в області $1040..1050 \text{ cm}^{-1}$. Вони дещо нижчі зареєстрованих для фосфорилметандитіоатів, що може бути наслідком електронодонорної природи триарилстанільних груп.

Структури кристалічних триарилстананкарбодитіоатів **2.7 b-d,f-h** були однозначно підтверджені за допомогою РСД (рис. 2.3).

ЯМР спектри сполук **2.7 a-h**, а також детальні описи результатів РСД сполук **2.7 b-d,f-h** наведені в додатках 24–66.

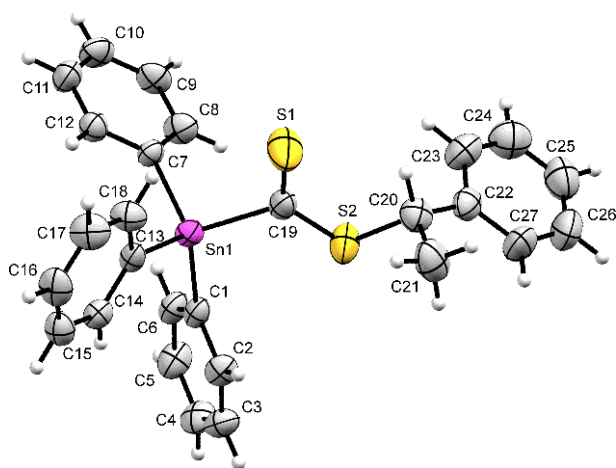
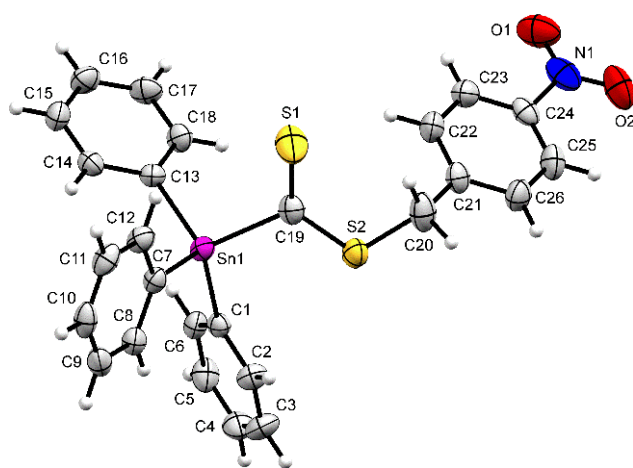
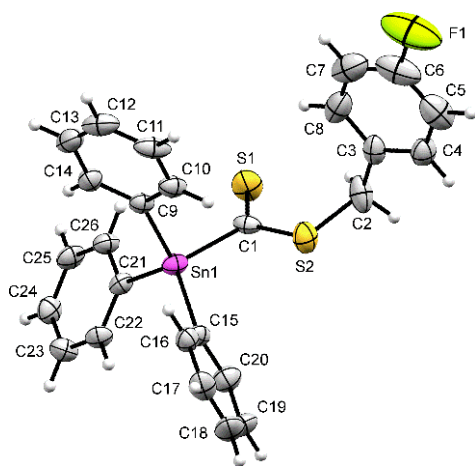
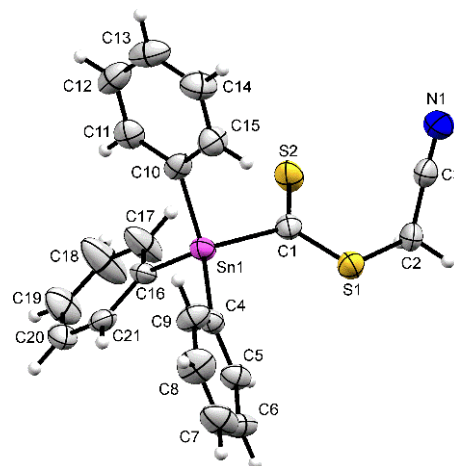
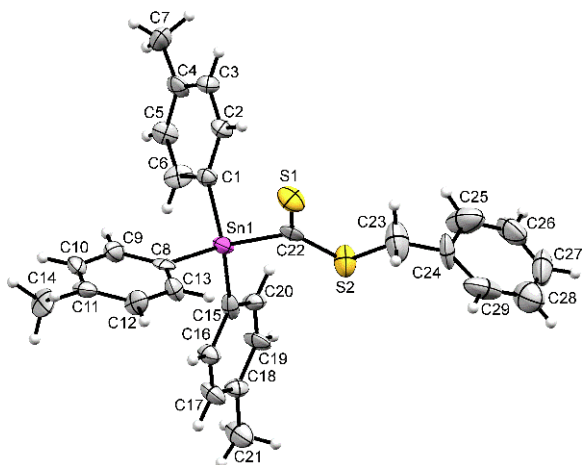
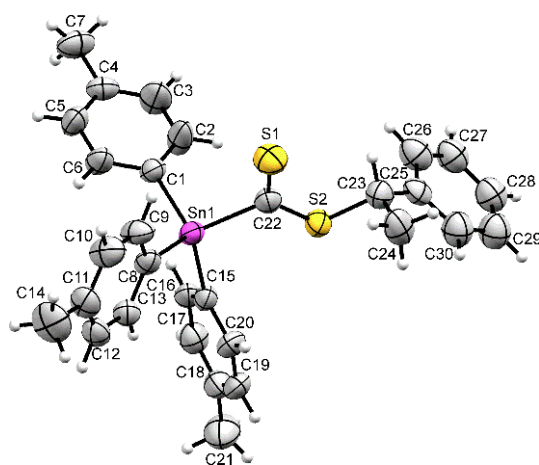
**2.7 b****2.7 c****2.7 d****2.7 f****2.7 g****2.7 h**

Рис. 2.3. Молекулярні структури сполук **2.7 b-d,f-h** за результатами РСД

2.2.2. Спроба синтезу біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів

Оскільки використання сполуки **2.7 f** з дуже хорошою гомолітичною відхідною групою в контексті RAFT полімеризації виявилось неможливим через низьку термічну стабільність, ми вирішили синтезувати аналог з третинною 2-ціанопропан-2-іл R-групою за допомогою радикального диспропорціонування біс(тіоацил)дисульфідів, як показано в частині 1.2.7.

Для синтезу вихідних біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів **2.9 a,b**, триарилстананкарбодитіоати літію **2.8 a,b**, отримані за літературним методом [126] були оброблені йодом в розчині ТГФ, як показано на схемі 2.3. Після обробки реакційної суміші та очистки продукту реакції за допомогою хроматографії були отримані рожеві кристалічні сполуки. Детальне вивчення ЯМР спектрів дозволило ідентифікувати одну із них як описаний раніше (трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоат **2.7 i** [131]. Пізніше структури обох (триарилстаніл)триарилстананкарбодитіоатів **2.7 i,j** були встановлені за допомогою РСД (рис. 2.4), а також підтверджені з використанням ЯМР, ІЧ спектроскопії та МСВР (таблиця 2.4).

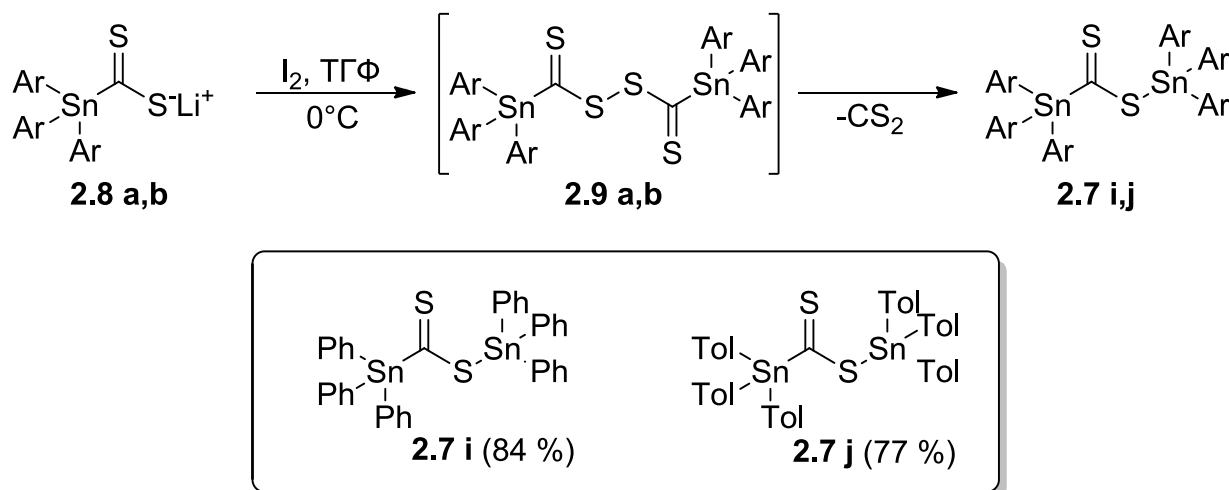


Схема 2.3

МСВР з хімічною іонізацією дозволила зареєструвати сигнали молекулярного йону для обох сполук. Отримані значення m/z співпадають з розрахованими значеннями, а ізотопні профілі піків підтверджують наявність в їх складі двох атомів стануму.

Ключові спектральні характеристики сполук 2.7 і, j

сполука		2.7 і	2.7 j
¹ H ЯМР	$\delta_{\text{Наром}}$, м.ч.	7,00–7,85	6,92–7,85
	$\delta_{\text{H/CH}_3}$, м.ч.	---	2,04, 2,06
¹³ C ЯМР	δ_{CS_2} , м.ч.	234,1	226,2
¹¹⁹ Sn ЯМР	δ_{Sn} , м.ч.	-177,3, -105,0	-169,2, -96,9
ІЧ	$\nu_{\text{C=S}}$, см ⁻¹	1038,5	1038,0
МСВР	$m/z_{\text{отр.}}$	777,9904	863,0794
	$m/z_{\text{розр.}}$	777,9932	863,0850

¹H ЯМР спектри сполук **2.7 і, j** відносно малоінформативні. Так спектр дитіоформіату **2.7 і** містить сигнали ароматичних протонів в діапазоні 7..8 м.ч. При цьому незначна різниця в хімічних зсувах *орто*- протонів підтверджує нееквівалентність двох SnPh₃ груп. У спектрі сполуки **2.7 j** різниця в хімічних зсувах ароматичних протонів двох три-*n*-толілстанільних залишків дещо менша, і метильні групи представлені двома псевдотриплетами з КССВ ${}^6J_{\text{Sn,H}} = 2,1$ Гц та різницею в хімічних зсувах близько 0,02 м.ч.

Сигнали тіокарбонільних груп в ¹³C ЯМР значно зсунуті в сильне поле в порівнянні зі спектрами алкілтриарилстананкарбодитіоатів. Так в спектрі сполуки **2.7 і** цей сигнал має хімічний зсув 234,1 м.ч., тоді як для дитіоестеру **2.7 j** його значення складає всього 226,2 м.ч. Подібні зміни можуть бути пояснені значною донорністю триарилстанілсульфанільних замісників.

¹¹⁹Sn ЯМР спектри містять два сигнали — станум Ar₃SnC=S та SSnAr₃ груп. Хімічний зсув першого з них має значення -177,3 і -169,2 м.ч. для сполук **2.7 і** та **2.7 j**, відповідно. Ці значення також дещо нижчі спостережуваних для алкілтриарилстананкарбодитіоатів. Сигнали триарилстанілсульфанільних груп мають хімічні зсуви -105,0 та -96,9 м.ч. для сполук **2.7 і** та **2.7 j**, відповідно.

ІЧ спектри містять інтенсивну смугу поглинання подвійного C=S зв'язку з хвильовою частотою близько 1038 см⁻¹.

Отримані сполуки **2.7 i,j** кристалізуються в двох різних сингоніях (див. додатки 73–78), але, незважаючи на це, геометрія цих молекул дуже подібна. Основні параметри планарного фрагменту SnCS_2Sn дуже близькі до отриманих для алкілтриарилстананкарбодитіоатів **2.7 b-d, f-h**, за винятком значно більшої довжини зв'язку S1-Sn2 (2,530(2) Å для **2.7 i** та 2,551(3) Å для **2.7 j**) та дещо меншого кута C1-S1-Sn2 (99,9(2) ° для **2.7 i** та 98,4(5) ° для **2.7 j** в порівнянні з 105,9(2) ° для сполуки **2.7 a**). Зменшення цього кута пояснюється внутрішньо-молекулярною взаємодією між атомом сульфуру S2 тіокарбонільної групи та атомом стануму Sn2 . Відстані Sn2-S2 (3,246 Å для **2.7 i** та 3,227 Å для **2.7 j**) дуже близькі до середнього арифметичного ковалентного радіуса (2,44 Å) [141] та радіуса Ван дер Ваальса (3,96 Å) [142] взаємодіючих атомів, що вказує на проміжний характер вищезгаданого зв'язку. В роботі [143] наводяться результати РСД для трифенілстаніл-4-метилдитіобензоату $\text{ToICS}_2\text{SnPh}_3$ — структурного аналогу сполук **2.7 i,j**. Геометричні параметри центрального фрагменту цієї молекули: кут C1-S1-Sn 100,4 ° та відстань S2-Sn 3,207(2) Å дуже близькі до отриманих нами результатів.

Також слід згадати ідентичність геометрії обох “пропелерів” SnAr_3 в межах молекул цих сполук і їх дзеркально-поворотну симетрію. Цей факт сильно ускладнював аналіз результатів РСД та встановлення координат атомів CS_2 фрагменту. До того ж обмеження обертання навколо зв'язку S1-Sn2 теоретично може призводити до появи аксіальної хіральності в подібних сполуках.

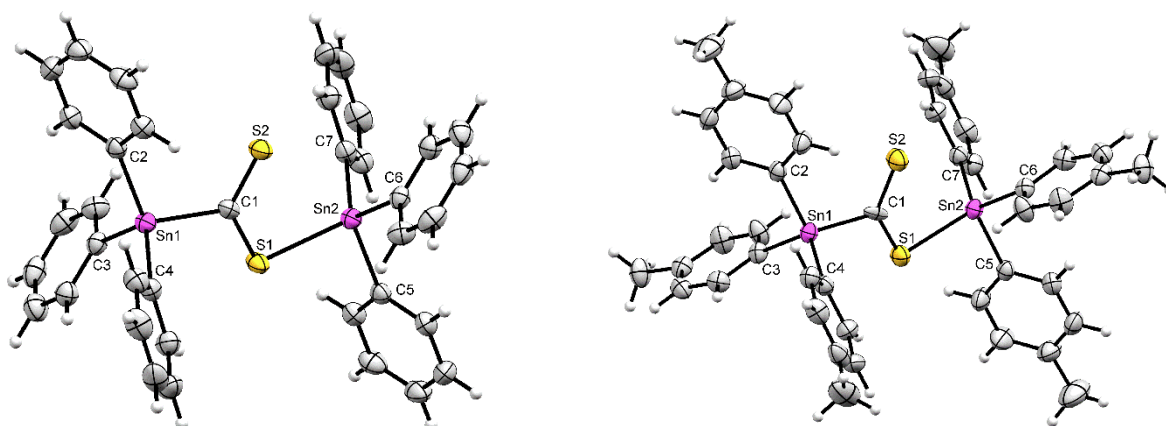


Рис. 2.4. Молекулярні структури сполук **2.7 i** (ліворуч) та **2.7 j** (праворуч) за результатами РСД

Структура сполук **2.7 i,j** була також підтверджена за допомогою зустрічного синтезу — шляхом алкілювання солей **2.8 a,b** триарилстанілхлоридами **2.5 a,b** (схема 2.4). Отримані за допомогою обох методів продукти мають ідентичні спектральні характеристики та фізичні властивості. До того ж, у разі потреби отримання великих кількостей сполук **2.7 i,j**, цей метод викликає значно вищий інтерес у зв'язку з кращою відповідністю принципу економії атомів.

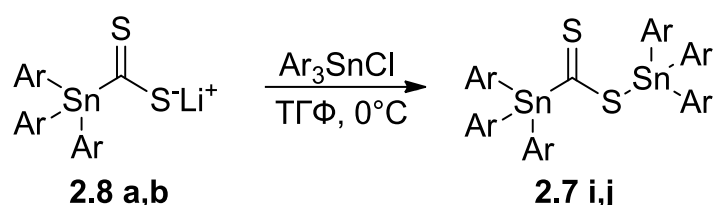


Схема 2.4

Виходячи з високого виходу сполук **2.7 i,j** та виключно слідових кількостей гексаарилдистананів, було запропоновано гіпотетичний механізм з проміжним утворенням дисульфідів **2.9**. Потім вони перегруповуються в продукти **2.7 i,j** через шестичленний перехідний стан, стабілізований координаційним зв'язком Sn-S (схема 2.5). Стабільність зв'язку станум–сульфур слугує рушійною силою для ряду хімічних перетворень, таких як деоксигенування за Бартоном — МакКомбі [144] або перетворення О-(трифенілстаніл)-карбонохлоротіоату в трифенілстанілмеркаптан [145]. Додатковим рушієм перетворення **2.9 a** в **2.7 i** може слугувати виведення продукту зі сфери реакції, оскільки (трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоат практично не розчинний в більшості розчинників. В той же час його аналог **2.7 j** має дуже хорошу розчинність в органічних розчинників.

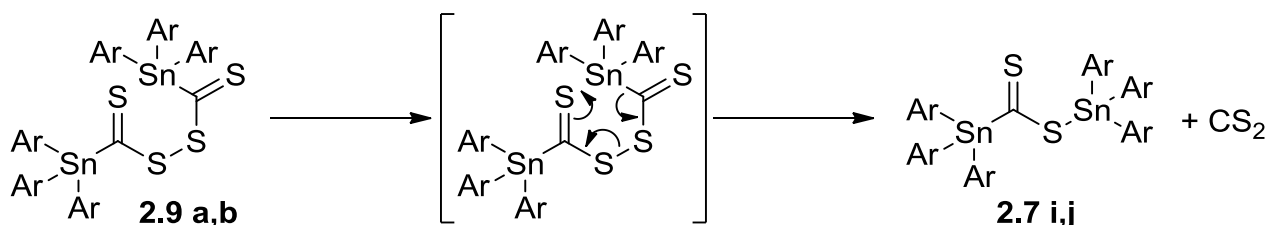


Схема 2.5

ЯМР спектри, а також детальні описи результатів РСД сполук **2.7 i,j** наведені в додатках 67–78.

Хоч ці сполуки й не представляють жодного практичного інтересу як RAFT агенти, описане перетворення — дуже цікавий приклад реакційної здатності стануморганічних сполук.

2.2.3. Спроба синтезу (три-*n*-толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату

Структурні особливості сполук **2.7 i,j**, а також суттєві зміни розчинності, залежно від заміщення навколо атома стануму, наштовхнули нас на ідею створення “несиметричного” (три-*n*-толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату **2.7 k**. Для цього було адаптовано синтетичний підхід наведений на схемі 2.4. Розчин трифенілстананкарбодитіоату літію **2.8 a** в ТГФ був проалкільований стехіометричною кількістю три-*n*-толілстанілхлориду. Після обробки реакційної суміші був отриманий рожевий кристалічний продукт. Його ^{119}Sn ЯМР спектр містить три сигнали, що різько відрізняється від очікування для сполуки **2.7 k**. Результати РСД (рис. 2.5) розставили все по своїх місцях і дозволили ідентифікувати отриману речовину як ((три-*n*-толілстаніл-сульфаніл)(трифенілстаніл)метил)трифенілстананкарбодитіоат **2.10** (схема 2.6).

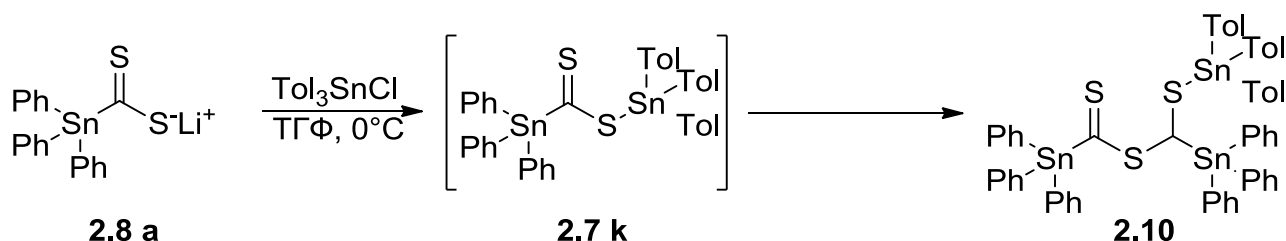


Схема 2.6

Структура цієї сполуки була остаточно підтверджена за допомогою ЯМР спектроскопії.

Зокрема, в ^1H ЯМР спектрі чітко видно сигнал “тіоацетального” протону в вигляді синглету з хімічним зсувом 5,12 м.ч., мультиплети ароматичних протонів в області 7,0..7,7 м.ч., а також синглет метильних груп при 2,30 м.ч.

^{119}Sn ЯМР спектр містить три сигнали з хімічними зсувами -192,3 м.ч. для групи $\text{Ph}_3\text{SnC}=\text{S}$, -133,0 м.ч. для другої групи Ph_3Sn та -38,8 м.ч. для Tol_3Sn .

Остаточне віднесення сигналів було здійснене за допомогою двовимірного ^1H - ^{119}Sn HMBC ЯМР експерименту (гетероядерні кореляції через два і більше зв'язків) (рис. 2.6). Він продемонстрував кореляцію всіх трьох атомів стануму з “тіоацетальним” протоном, а також кореляцію атомів стануму Ph_3Sn груп з метильними протонами три-*n*-толілстанільної групи.

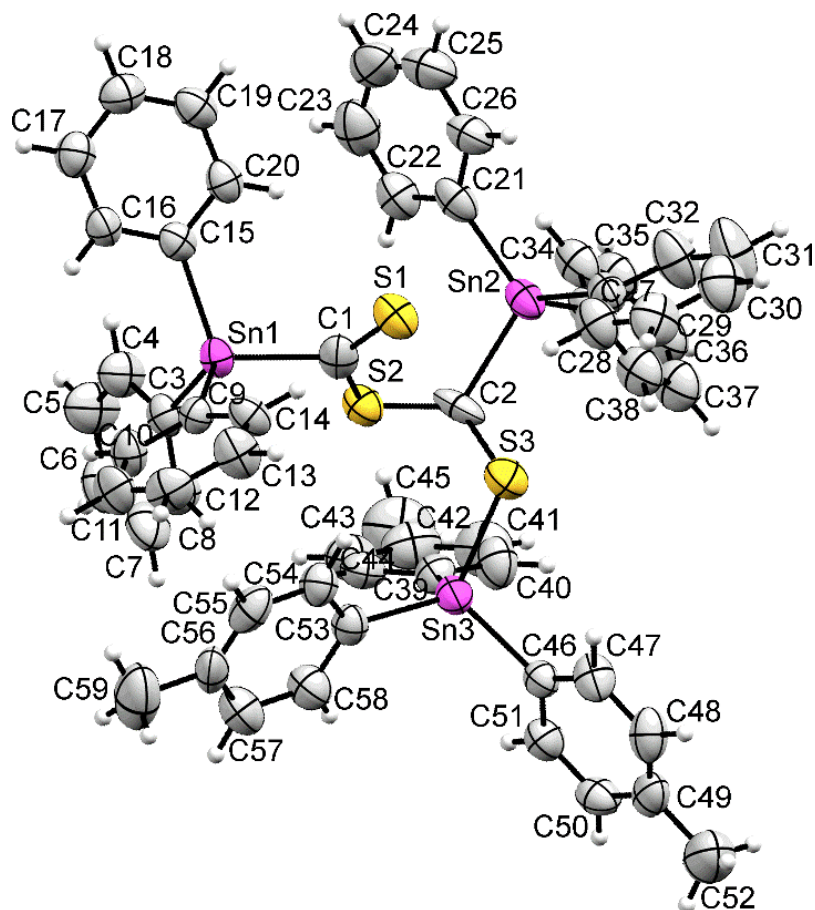


Рис. 2.5. Молекулярна структура сполуки **2.10** згідно результатів РСД

Основні параметри фрагменту SnCS_2 сполуки **2.10** дуже близькі до отриманих для трифенілстананкарбодитіоату **2.7 а**. Тим не менше значення відстані S1-Sn2 (3,294 Å) нашоухує на думку про взаємодію між цими атомами та утворення п'ятичленного координаційного циклу з конформацією спотвореного конверта. При цьому атом стануму винесений за межі циклу з двограним кутом $43,6^\circ$.

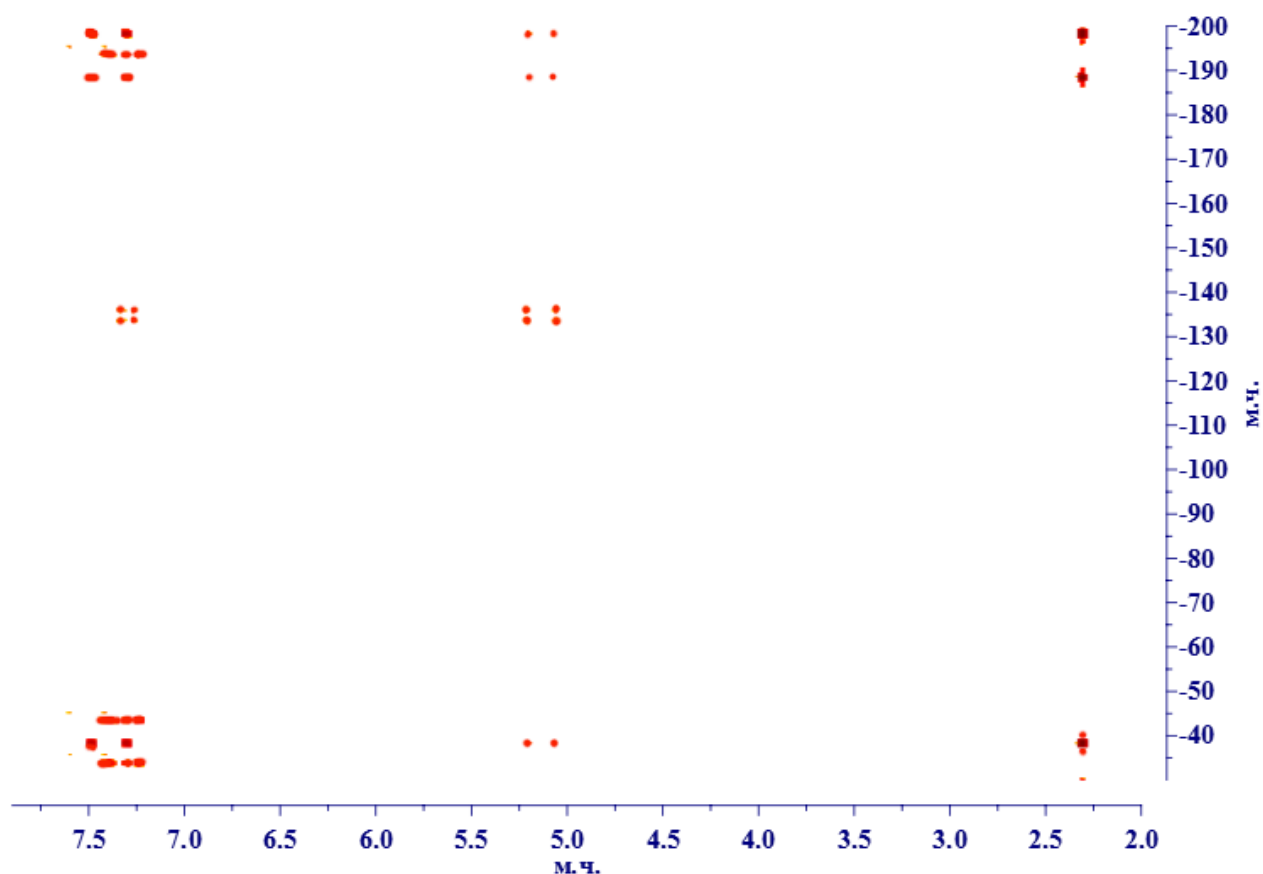


Рис. 2.6. ^1H - ^{119}Sn HMBC для сполуки **2.10**

Сполука **2.10** могла утворитися лише в результаті перетворення інтермедіату **2.7 k**, утворення якого не викликає жодних сумнівів. Запропонований радикальний механізм наведений на схемі 2.7. На першій стадії відбувається приєднання вільного радикалу до тіокарбонільної групи. Проте утворений третинний радикал розпадається не з утворенням нового дитіоформіату і три(*n*-толіл)станіл радикалу, а за альтернативним напрямком, який в цілому нагадує гідроліз ацеталей. Сульфур SR групи мігрує до стануму з утворенням нейтрального сульфїду та радикалу **2.11**. В подальшому він приєднується до тіокарбонільної групи іншої молекули дитіоформіату **2.7 k** з утворенням проміжного радикалу **2.12**, який шляхом вилучення гїдриду з реакційного середовища перетворюється в кінцевий продукт та новий радикал, що реїніціює цей ланцюжок перетворень.

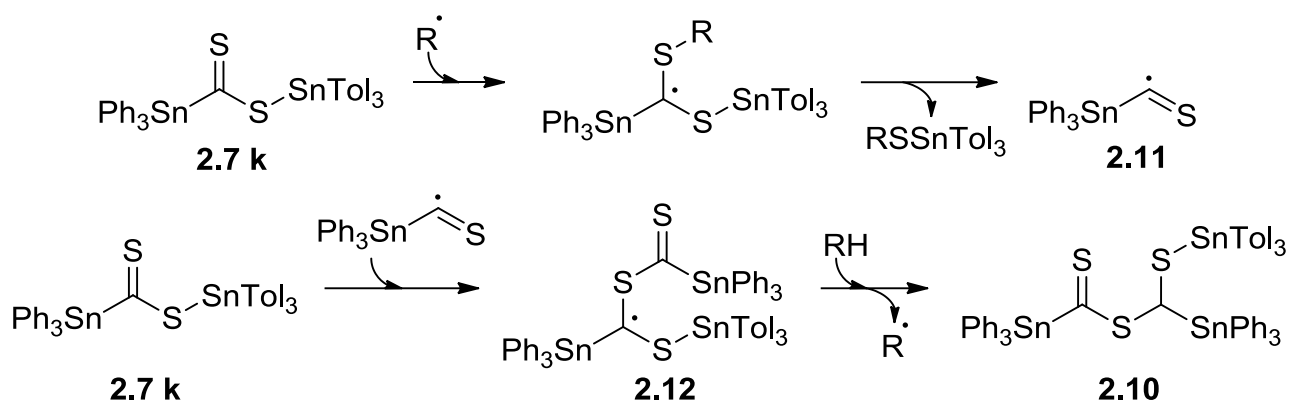


Схема 2.7

ЯМР спектри, а також детальний опис результатів РСД сполуки **2.10** наведені в додатках 79–83.

Незважаючи на невдачу запланованого синтезу, це несподіване перетворення надало нам надзвичайно цінну інформацію про стабільність третинних станумвмісних радикалів, а також можливі шляхи їх фрагментації.

2.2.4. Взаємодія (трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату з алкілбромідами

Оскільки трифенілстаніл радикал має значну стабільність, то можна припустити, що він може бути легко заміщений менш стабільними радикалами як показано в частині 1.2.8. Для цього ми кип'ятили (трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоат в етилацетаті з надлишком АІБН, у ролі джерела 2-ціано-пропан-2-іл радикалів (схема 2.8). Проте після повної трансформації вихідної речовини нам не вдалося виявити очікуваного (2-ціанопропан-2-іл)трифенілстананкарбодитіоату **2.7 I** серед продуктів реакції. Єдине логічне пояснення подібного результату — низька термічна стабільність цільової сполуки в умовах проведення реакції.

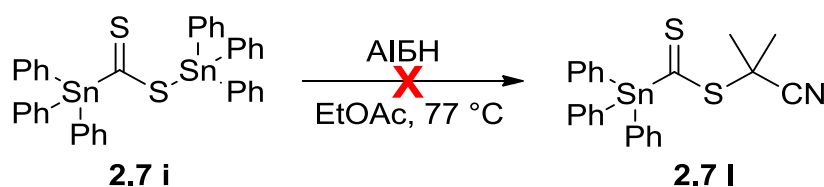


Схема 2.8

Оскільки вищезгаданий підхід виявився невдалим, ми вирішили випробувати метод описаний Саміром Зардом [146]. Він ґрунтується на взаємодії S-трифенілстанілкарбондитіоатів з алкілбромідами в присутності радикального ініціатора. Нагрівання сполуки **2.7 i** в присутності трьох еквівалентів алкілбромідів, таких як 1-бромоетилбензен, бензилбромід або метил-2-бромпропіонат, а також 0,1 екв. АІБН дозволило отримати відповідні трифенілстананкарбодитіоати **2.7 a,b,e** з виходами вище 80 % (схема 2.9).

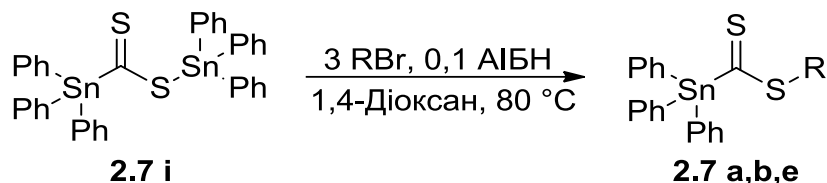


Схема 2.9

Механізм цього перетворення (схема 2.10) включає три основних кроки. Спочатку відбувається обмін 2-ціанопропан-2-іл радикалу, утвореного внаслідок термічного розкладу АІБН на трифенілстаніл радикал. Далі він взаємодіє з алкілбромідом з утворенням нового алкіл радикалу та трифенілстанілброміду, який покидає сферу реакції за рахунок утворення стійкого зв'язку Sn–Br. У разі наявності в розчиннику слідових кількостей води, трифенілстанілбромід гідролізує з утворенням ди(трифенілстаніл)оксиду. На останній стадії радикал R[•] реагує з вихідним дитіоформіатом із утворенням цільового продукту та радикалу Ph₃Sn[•], який в подальшому реініціює цей ланцюжок перетворень.

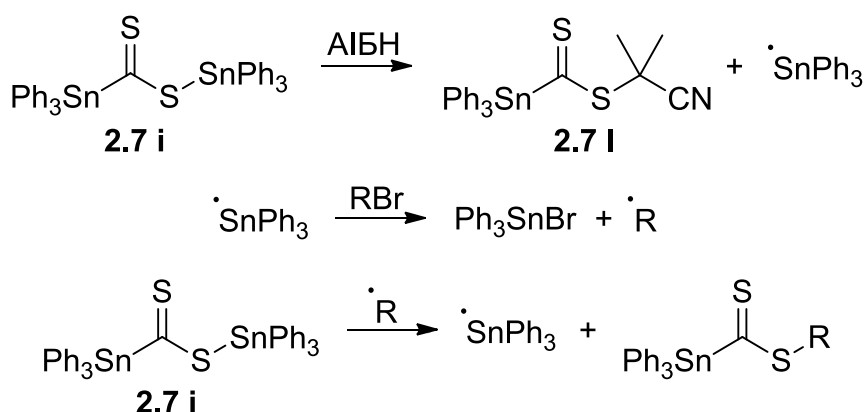


Схема 2.10

Незважаючи на те, що описане перетворення не представляє значного синтетичного інтересу в такому вигляді, воно може служити основою для інших

складніших та привабливіших синтезів. Наприклад, воно може служити для синтезу карбодитіоатів зі складною R-групою за допомогою введення алкенів до реакційної суміші. При цьому механізм перетворення буде доповнений додатковою стадією приєднання радикалу R[•] за подвійним зв'язком алкену.

2.3. Термічна стабільність триарилстананкарбодитіоатів

Класичні умови проведення RAFT полімеризації передбачають нагрівання при температурах від 60 °C (термічне ініціювання з АІВН) до 110 °C (термічне автоініціювання полімеризації стирену), а в деяких специфічних випадках і вище. Проте деякі α -заміщені дитіоформіати можуть зазнавати термічної деградації за таких температур. Існує ряд досліджень, в яких їх стабільність вивчалась як за допомогою *ab initio* розрахунків [147], так і модельних реакцій [148, 149]. Так для більшості сімейств RAFT агентів (дитіоестери, ксантати, дитіокарбамати та тритіокарбонати) було вивчено механізм і кінетичні параметри термодеструкції, а також вивчено відповідні взаємовідношення структура – стабільність.

Оскільки один із синтезованих нами потенційних RAFT агентів, а саме (ціанометил)трифенілстананкарбодитіоат **2.7 f**, виявився нестабільним навіть при кімнатній температурі, ми вирішили вивчити термічну стабільність інших отриманих триарилстананкарбодитіоатів. Для цього було запропоновано нагрівання в розчині з ЯМР контролем конверсії досліджуваної речовини. Задля зручності реакцію проводили в герметичних ампулах Уїлмада для високого тиску з тефлоновим голковим краном. В якості модельного розчинника було обрано толуен-d₈, завдяки його хімічній інертності та високій температурі кипіння. До того ж один із недоліків цього розчинника виявився його перевагою. Цей розчинник завжди містить певну кількість толуену-d₇ і, відповідно, в його ¹H ЯМР спектрі завжди спостерігається квінтет протону C₆D₅CD₂H з хімічним зсувом 2,09 м.ч. Оскільки концентрація цієї домішки не змінюється з часом, то її

можна використовувати як внутрішній стандарт для відслідковування зміни концентрації інших речовин у розчині.

Для кожної речовини були приготовані три ампули з 0,1 М розчином для нагрівання при трьох різних температурах — 60, 85 та 110 °С. Кожну з них дегазували за допомогою трьох циклів заморозка–вакуум–відтавання і герметизували під атмосферою аргону. Підготовлену ампулу нагрівали в термостатованій масляній бані при заданій температурі. Через певні проміжки часу реакція переривалась шляхом заморожування реакційної суміші в рідкому азоті і проводився запис ^1H та ^{119}Sn ЯМР спектрів. Потім нагрівання продовжувалось. Після повного розкладу вихідної сполуки реакційну суміш додатково аналізували за допомогою мас-спектрометрії.

Протягом нагрівання спостерігалось поступове ослаблення інтенсивності рожевого забарвлення з утворенням у кінці жовтого розчину з незначним нальотом на стінках ампули. Така зміна кольору однозначно вказує на деградацію CS_2 фрагменту з утворенням слабозабарвлених продуктів.

Дослідження було поділене на три частини. Спочатку були визначені кінетичні параметри цієї реакції за допомогою ^1H ЯМР спектроскопії, в той час як для ідентифікації продуктів реакції та вивчення механізму реакції було додатково використано результати ^{119}Sn та ^{19}F ЯМР, а також мас-спектрометрії.

2.3.1. Вивчення кінетики термічної деструкції

Задля зручності всі отримані нами алкілтриарилстананкарбодитіоати були поділені на дві групи за їх структурною подібністю:

- 1) Трифенілстананкарбодитіоати **2.7 a-e**;
- 2) Три(*n*-толіл)стананкарбодитіоати **2.7 g,h**.

Для визначення концентрації було використано зміну інтегральної інтенсивності метиленових або метинових протонів. Отримані значення були нормалізовані з використанням сигналу толуену- d_7 . Проте для сполук **2.7 g,h** довелося використовувати інший внутрішній стандарт, оскільки їх спектри

містять інтенсивний синглет протонів метильних груп в області 2,10 м.ч. Тому ми були вимушені додавати незначну кількість 1,4-диметоксибензену в ролі внутрішнього стандарту. Додатково для сполуки **2.7 d** були використані результати ^{19}F ЯМР з внутрішньою нормалізацією інтегральної інтенсивності. Вони співпадають з результатами отриманими за допомогою використання внутрішнього стандарту для ^1H ЯМР, що додатково підтвердило прийнятність нашого методу.

Для кожної зі сполук **2.7 a-e,g,h** було зареєстровано мінімум чотири ^1H ЯМР спектри для трьох різних температур. Значення концентрацій, отримані за їх допомогою, дозволили побудувати відповідні кінетичні криві. Їх лінійність у напівлогарифмічних координатах показала, що це реакція першого порядку. Як було сказано вище, досліджувані речовини були об'єднані в дві групи, які вивчались окремо. На рис. 2.7–2.9 наведені кінетичні криві в напівлогарифмічних координатах для термічного розкладу сполук **2.7 a-e** при трьох різних температурах. Константи швидкості усіх цих п'ятнадцяти реакцій, отримані за допомогою МНК аналізу, перераховані в таблиці 2.5. Ці дані дозволили побудувати графіки Арреніуса в напівлогарифмічних координатах (рис. 2.10) та оцінити за допомогою МНК значення енергій активації E_A та передлогарифмічних коефіцієнтів A (таблиця 2.5).

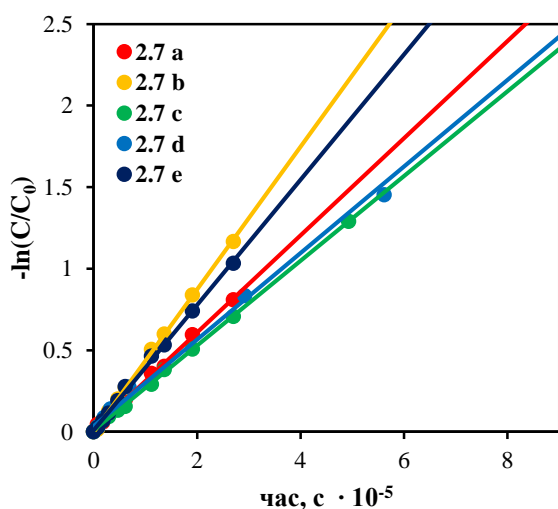


Рис. 2.7. Кінетичні криві розкладу сполук **2.7 a-e** при 60°C

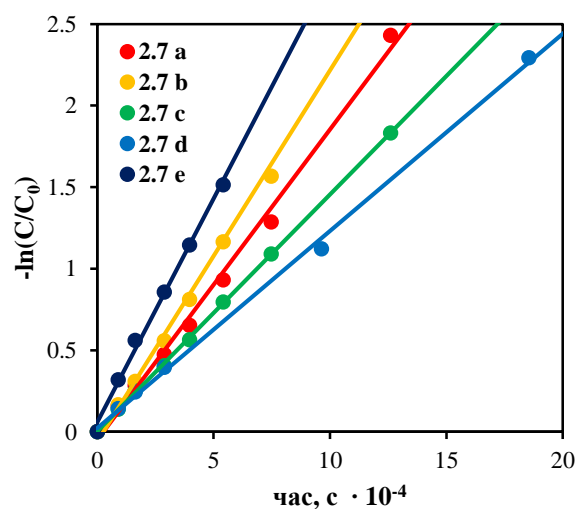


Рис. 2.8. Кінетичні криві розкладу сполук **2.7 a-e** при 85°C

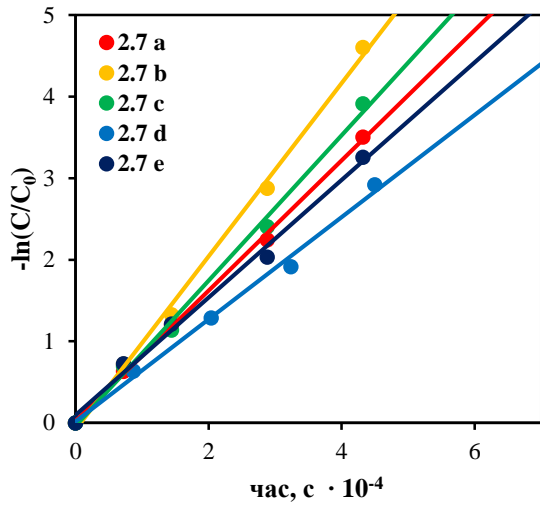


Рис. 2.9. Кінетичні криві розкладу сполук **2.7 а-е** при 110°C

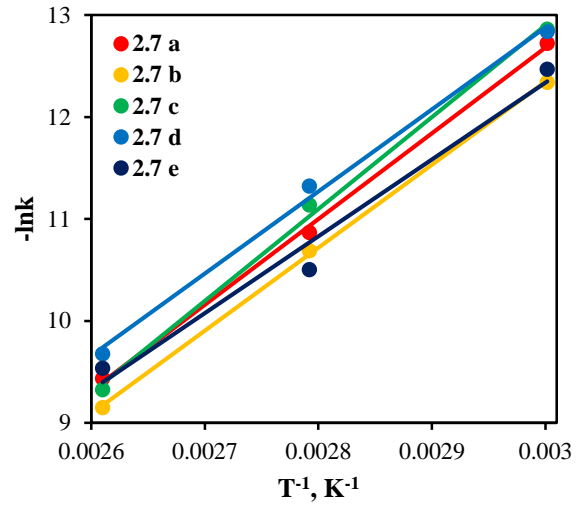


Рис. 2.10. Графіки Арреніуса для розкладу сполук **2.7 а-е**

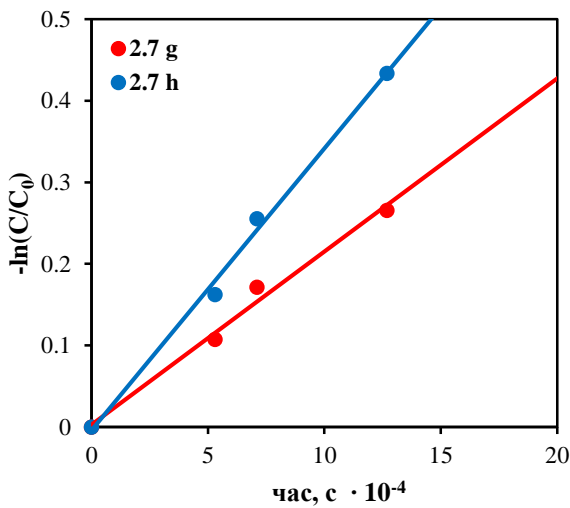


Рис. 2.11. Кінетичні криві розкладу сполук **2.7 g,h** при 60°C

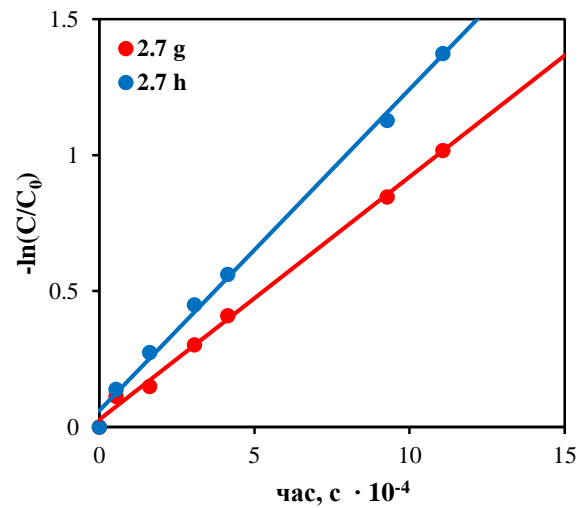


Рис. 2.12. Кінетичні криві розкладу сполук **2.7 g,h** при 85°C

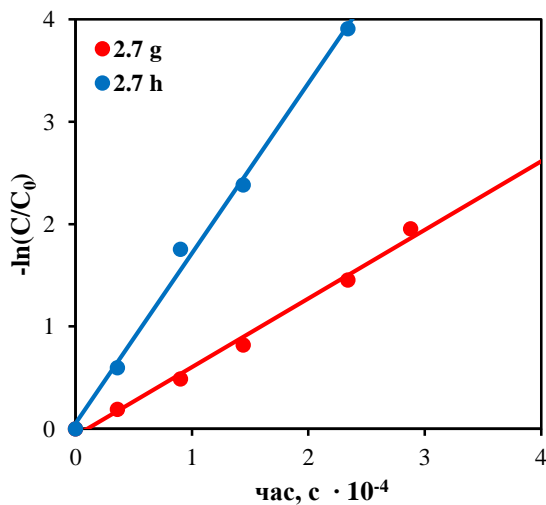


Рис. 2.13. Кінетичні криві розкладу сполук **2.7 g,h** при 110°C

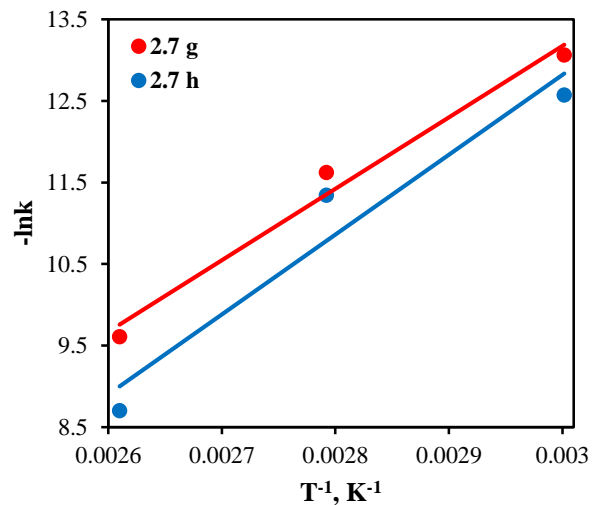


Рис. 2.14. Графіки Арреніуса для розкладу сполук **2.7 g,h**

Аналогічно кінетичні криві термічної деградації три-*n*-толїлстананкарбодитіоатів **2.7 g,h** наводяться на рис. 2.11–2.13. Значення констант швидкостей, отримані за допомогою їх лінеаризації, перераховані в таблиці 2.5. На рис. 2.14 наведені графіки Арреніуса за отриманими результатами, а обчислені з них енергії активації та передекспоненційні коефіцієнти — в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

Кінетичні параметри реакцій термічного розкладу сполук **2.7 a-e,g,h**

сполука	$k_{60^{\circ}\text{C}}, \text{c}^{-1}$	$k_{85^{\circ}\text{C}}, \text{c}^{-1}$	$k_{110^{\circ}\text{C}}, \text{c}^{-1}$	$E_A, \text{кДж/моль}$	A, c^{-1}
2.7 a	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$19,0 \cdot 10^{-6}$	$79,8 \cdot 10^{-6}$	69,907	$2,80 \cdot 10^5$
2.7 b	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$22,8 \cdot 10^{-6}$	$106 \cdot 10^{-6}$	67,639	$1,73 \cdot 10^5$
2.7 c	$2,60 \cdot 10^{-6}$	$14,5 \cdot 10^{-6}$	$89,1 \cdot 10^{-6}$	74,876	$1,35 \cdot 10^6$
2.7 d	$2,65 \cdot 10^{-6}$	$12,1 \cdot 10^{-6}$	$62,6 \cdot 10^{-6}$	66,929	$7,84 \cdot 10^4$
2.7 e	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$27,4 \cdot 10^{-6}$	$72,1 \cdot 10^{-6}$	62,654	$2,89 \cdot 10^4$
2.7 g	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$8,93 \cdot 10^{-6}$	$67,0 \cdot 10^{-6}$	72,883	$5,00 \cdot 10^5$
2.7 h	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$11,8 \cdot 10^{-6}$	$166 \cdot 10^{-6}$	81,386	$1,54 \cdot 10^7$

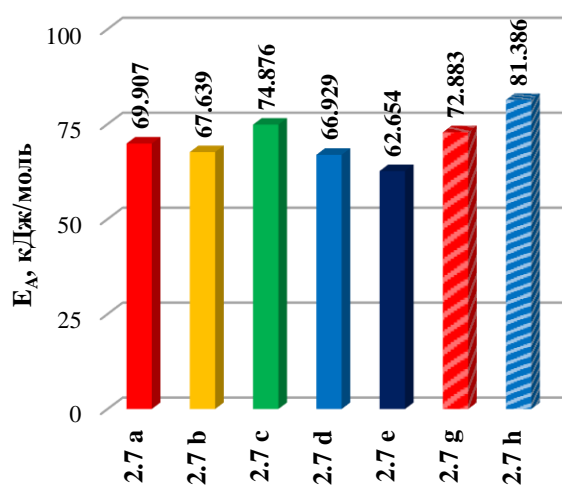


Рис. 2.15. Енергія активації термодеструкції сполук **2.7 a-e,g,h**

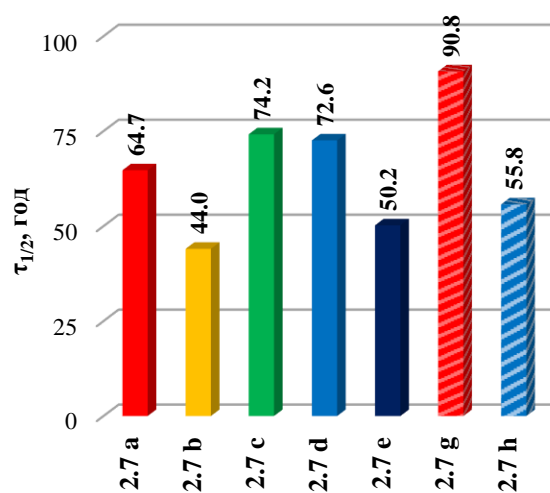


Рис. 2.16. Час напіврозкладу сполук **2.7 a-e,g,h** при 60°C

На рис. 2.15 наводяться енергії активації термічної деструкції сполук **2.7 a-e,g,h**. Для всіх цих сполук вони мають дуже близькі значення, проте можна виділити деякі незначні відхилення. Так, найменшу енергію активації має деградація сполуки **2.7 e** з аліфатичною R групою. Серед сполук з різними

бензильними R групами **2.7 a-e** найвище значення E_A має (4-нітробензил)трифенілстананкарбодитіоат **2.7 c**. У той же час було виявлено, що три-*n*-толілстананкарбодитіоати **2.7 g,h** мають дещо вищі енергії активації, аніж аналогічні трифенілстананкарбодитіоати **2.7 a,b**. Тим не менше, порівняння значень саме цього кінетичного параметру виявляється недостатньо наочним.

Набагато інформативніше представлення — порівняння часів напіврозкладу усіх семи сполук при певній температурі, наприклад при 60°C (рис. 2.16). Така температура використовується для проведення полімеризації найчастіше, оскільки вона відповідає оптимальним умовам роботи АІБН. Одразу впадає в очі суттєва різниця між сполуками з первинною і вторинною радикальною відхідною групою R. Так, час напіврозкладу бензилтрифенілстананкарбодитіоату **2.7 a** майже в півтора рази більший, ніж для його аналогу **2.7 b** з 1-фенілетильним замісником. Це дозволяє дійти до висновку, що виявлені відмінності визначаються різницею в стабільності і реакційній здатності R-радикалів, які утворюються протягом термічної деструкції. В той же час досить несподіваним виявляється ефект введення електронноакцепторних замісників у четверте положення бензильної групи — всупереч очікуванню вони підвищують стабільність відповідних бензилтрифенілстананкарбодитіоатів **2.7 c-d**.

Додатково, при переході від трифенілстананкарбодитіоатів до три-*n*-толілстананкарбодитіоатів зростає стабільність сполук як з первинною так і вторинною R-групою. Таким чином, уведення електронодонорних замісників до арильних груп триарилстананкарбодитіоатів сприяє підвищенню їх термічної стабільності — заміна гідрогену в четвертому положенні фенільної групи на метил збільшує час напіврозкладу відповідних сполук на 30–40 %.

Оскільки для досягнення задовільного ступеню контролю над RAFT полімеризацією максимальна кількість полімерних ланцюгів має містити дитіоформіат ω -кінцеву групу, то куди більший інтерес представлятиме час, за який залишиться 90 % від вихідної кількості RAFT агенту: $\tau_{90\%} = \frac{\ln 1,11}{k}$. Результати цього розрахунку наведені на рис. 2.17. Так, для сполук **2.7 b** та **2.7 e**, які імітують полістирен та поліметилакрилат, відповідно, час розпаду 10 %

вихідної кількості складає близько 6 год. Саме це значення буде лімітуючим, оскільки навіть стабільніші RAFT агенти з бензильними R групами перетворюватимуться в макро-RAFT агенти іще на початковому етапі полімеризації. Це означає, що задля досягнення оптимальних результатів, полімеризація має тривати не більше 6 год. Інший шлях подолання цієї проблеми — зниження температури проведення реакції. Спрогнозовані для 50 °С значення $\tau_{90\%}$ наведені на рис. 2.18. Як бачимо, згідно з принципом Вант-Гоффа, зменшення температури реакційного середовища на 10 °С веде до зменшення швидкості розкладу в два-три рази.

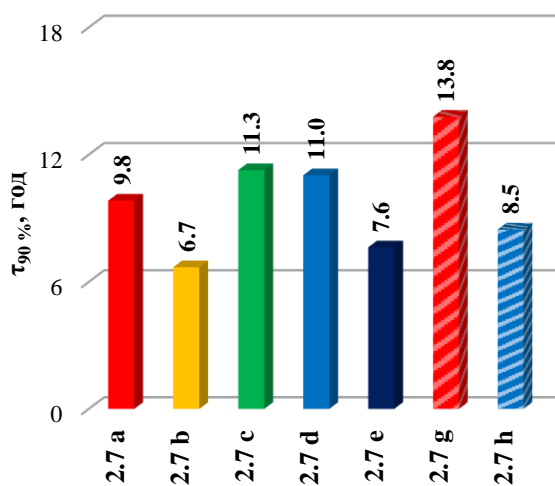


Рис. 2.17. $\tau_{90\%}$ для сполук **2.7 a-e,g,h** при 60 °С

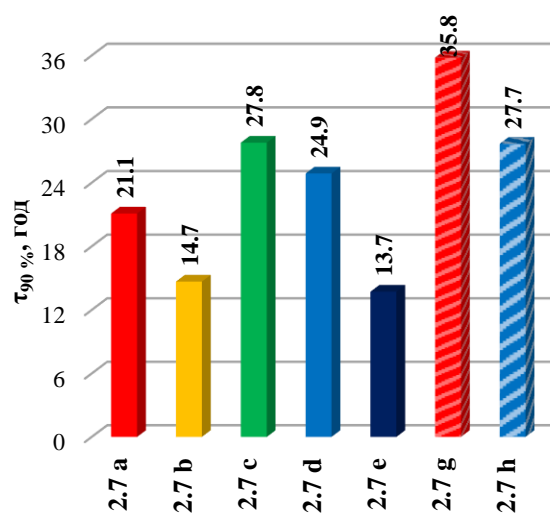


Рис. 2.18. $\tau_{90\%}$ для сполук **2.7 a-e,g,h** при 50 °С

Таким чином, задля обходу такої потенційної вразливості синтезованих триарилстананкарбодитіоатів, їх слід використовувати переважно для полімеризації високореакційноздатних мономерів або проводити полімеризацію при якомога нижчих температурах.

2.3.1. Ідентифікація продуктів термічної деструкції

Для вивчення можливого механізму реакції термічної деградації, окрім згаданого вище ^1H ЯМР, був використаний ^{119}Sn ЯМР, а для ідентифікації продуктів розкладу сполуки **2.7 d** також були залучені ГХ-МС та ^{19}F ЯМР.

Найбільше інформації було зібрано для трифенілстананкарбодитіоатів **2.7 а-е**, тому ми в першу чергу зосередимося на розгляді їх спектрів.

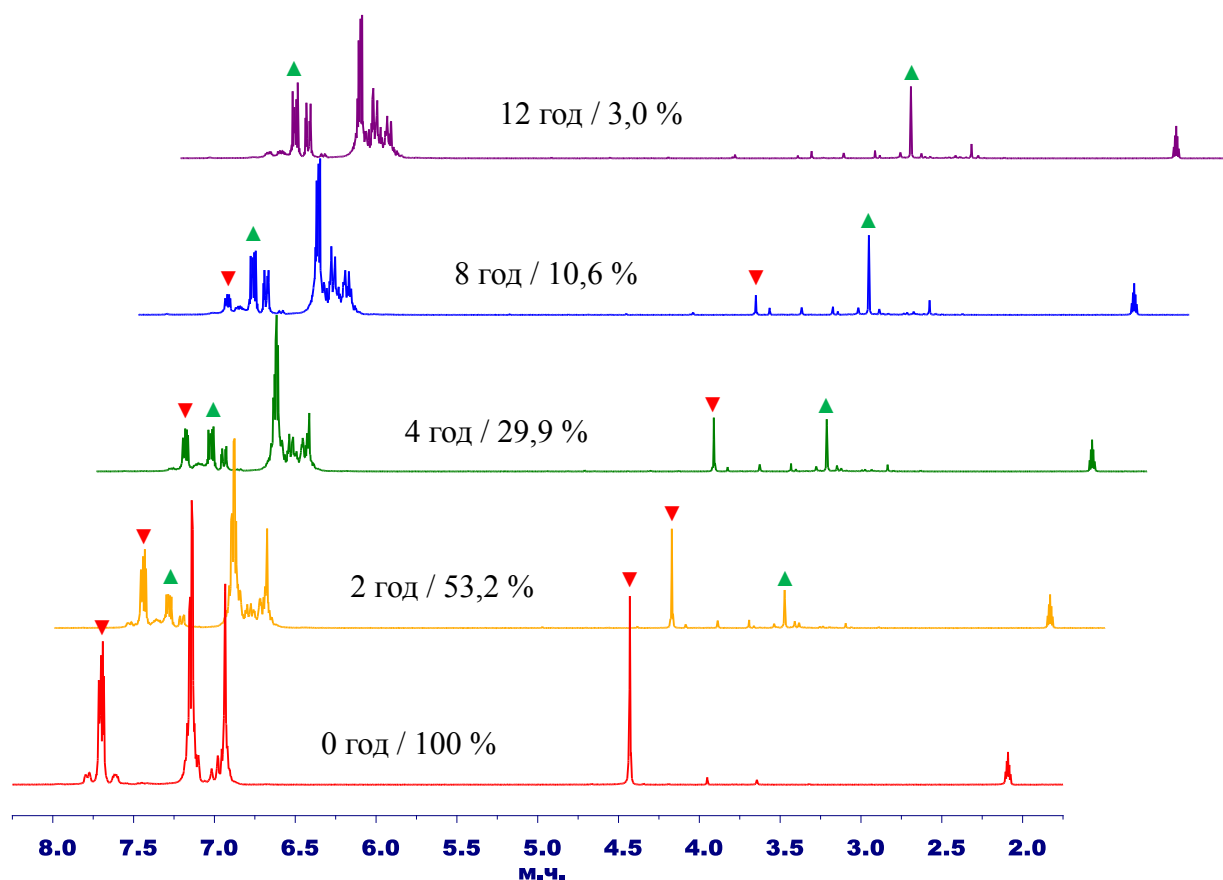


Рис. 2.19. Еволюція ^1H ЯМР спектру при нагріванні сполуки **2.7 а** ($110\text{ }^\circ\text{C}$)

Вивчення еволюції ^1H ЯМР спектрів отриманих при нагріванні трифенілстананкарбодитіоатів при $110\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє виявити ряд ключових особливостей. Одночасно зі зменшенням інтенсивностей сигналів вихідних сполук зростає інтенсивність нових піків. Розглянемо дане перетворення на прикладі сполуки **2.7 а** (рис. 2.19). Нагрівання супроводжується поступовим послабленням сигналів протонів метиленової групи при 4,43 м.ч. При цьому виникає ряд сигналів у сильному полі, найінтенсивніший з яких має хімічний зсув 3,73 м.ч. Значення КССВ протон–станум зростає протягом цього перетворення ($J_{\text{Sn,H}} = 39,1$ Гц для псевдотриплету при 3,73 м.ч. проти $J_{\text{Sn,H}} = 4,3$ Гц для сигналу при 4,43 м.ч.). Така зміна вказує на скорочення відстані між бензильними протонами та станумом. Додатково сигнали *орто*-протонів трифенілстанільної групи також зсуваються в сильне поле. Вивчення літературних даних [150] дозволило виявити спектральні характеристики

(бензилсульфаніл)трифенілстанану **2.13** і співставити їх зі спектрами на рис. 2.19, що дозволило ідентифікувати його як продукт розкладу з хімічним зсувом метиленових протонів 3,73 м.ч. Аналогічні зміни спостерігаються і в ^1H ЯМР спектрах інших реакційних сумішей. Таким чином, ці результати дозволяють ідентифікувати один із продуктів розкладу як Ph_3SnSR .

На рис. 2.20 наведені ^{119}Sn ЯМР спектри, отримані під час нагрівання сполуки **2.7 а** при 110 °С. Зменшення інтенсивності сигналу стануму вихідного бензилтрифенілстананкарбодитіоату при -191 м.ч. супроводжується появою та зростанням інтенсивності двох нових сигналів з хімічними зсувами -51,6 та -52,7 м.ч., відповідно. Один із цих сигналів належить вищезгаданому (бензилсульфаніл)трифенілстанану **2.13**, тоді як інший може належати біс(трифенілстаніл)сульфіду **2.14** [151]. Задля підтвердження наших припущень, а також однозначного віднесення цих сигналів, обидва сульфіді були синтезовані в ролі модельних сполук (схема 2.11).

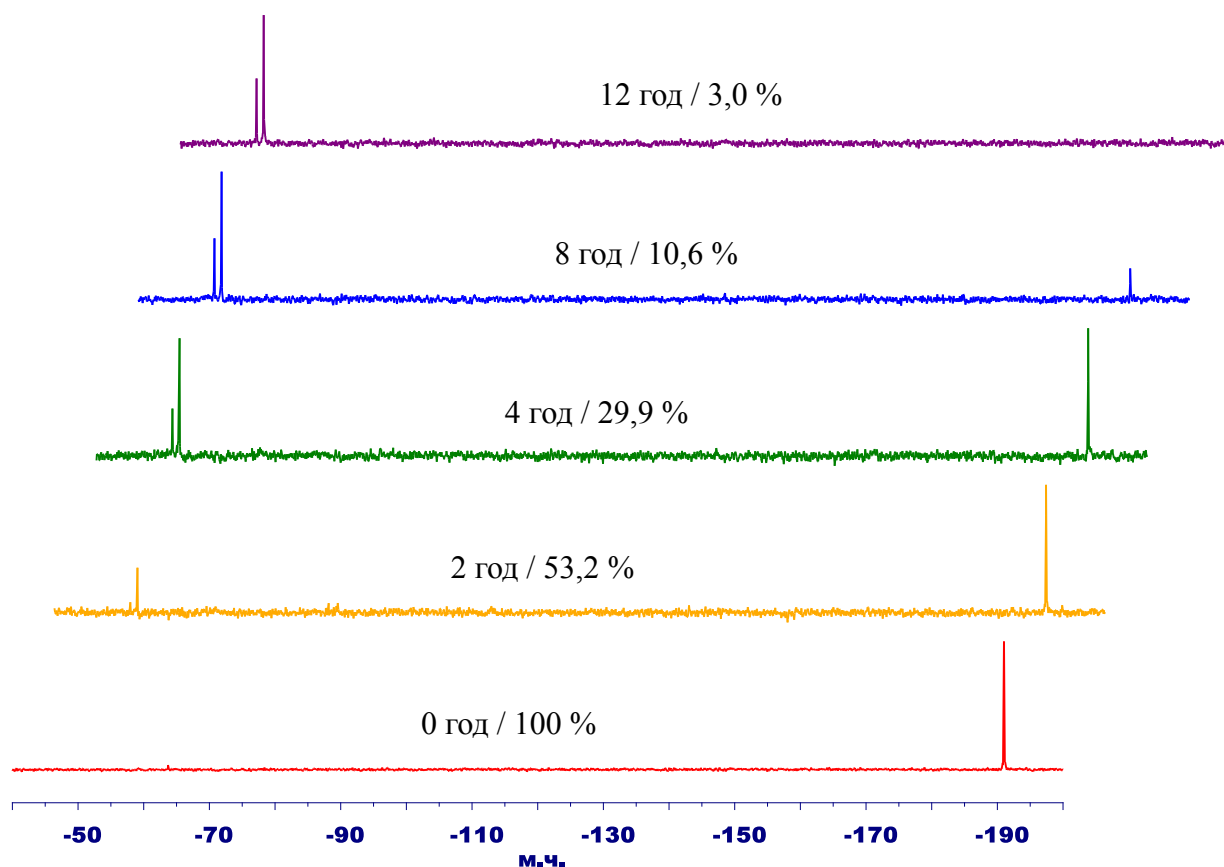


Рис. 2.20. Еволюція ^{119}Sn ЯМР спектру при нагріванні сполуки **2.7 а** (110 °С)

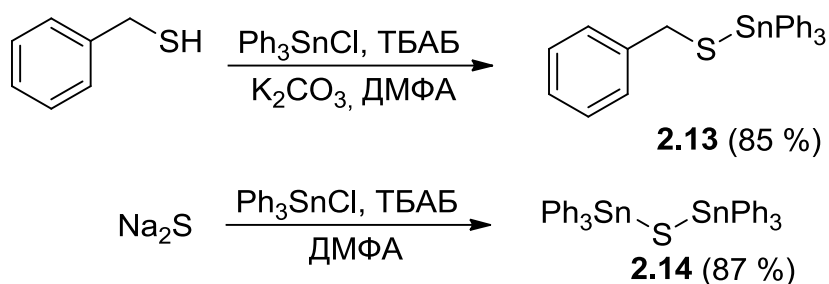


Схема 2.11

Отримані для них ^{119}Sn ЯМР спектри були співставлені зі спектрами продуктів розкладу заміщених бензилтрифенілстананкарбодитіоатів **2.7 a-d**, як показано на рис. 2.21.

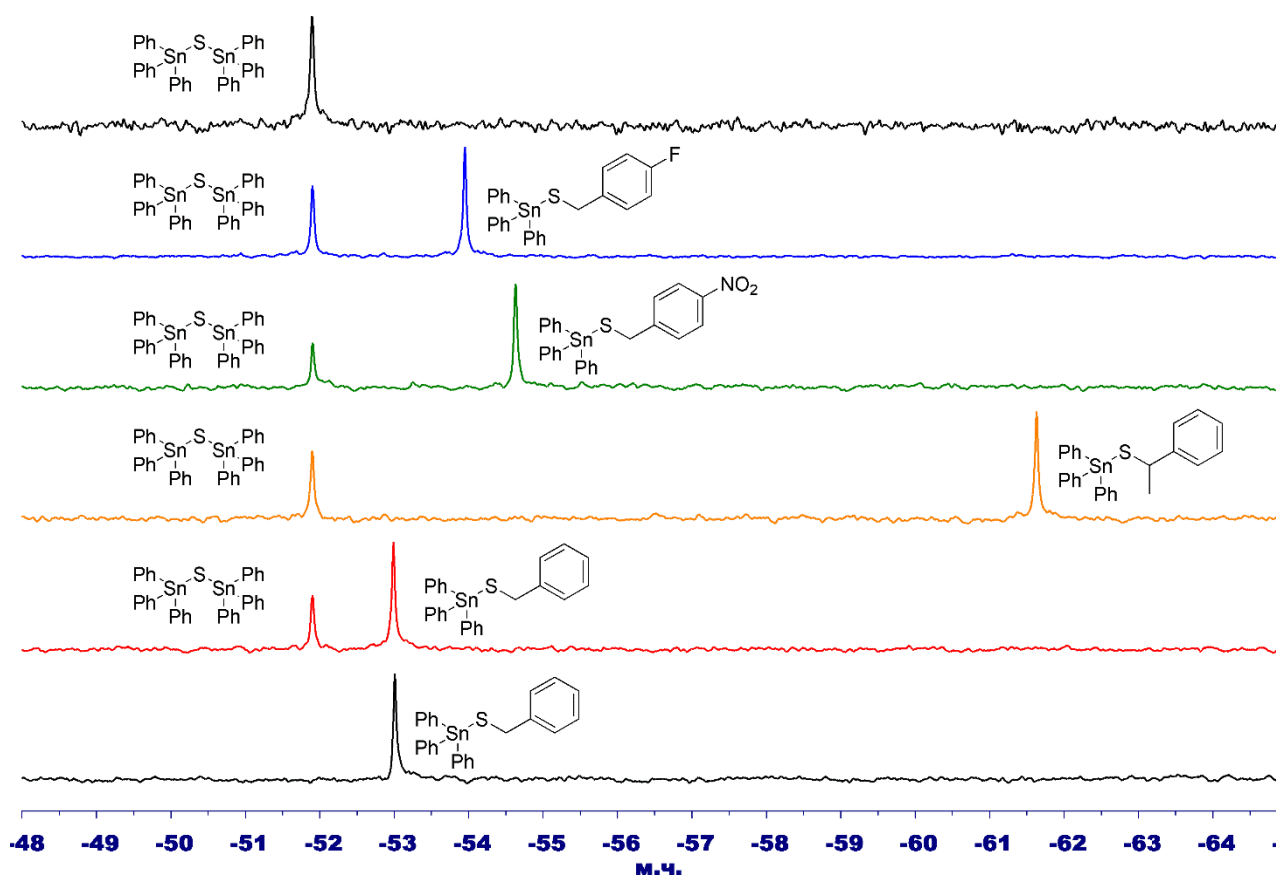


Рис. 2.21. Порівняння ^{119}Sn ЯМР спектрів продуктів розкладу трифенілстананкарбодитіоатів **2.7 a-d** та модельних сполук **2.13** та **2.14**

Таким чином, ЯМР на ядрах стануму дозволив нам ідентифікувати два основні оловоорганічні продукти термічної деградації — симетричний біс(трифеніл-станіл)сульфід **2.14** та (алкілсульфаніл)трифенілстанани, відповідно до структури вихідних трифенілстананкарбодитіоатів **2.7 a-d**. При цьому оцінка інтенсивності відповідних сигналів у спектрах дозволяє говорити про співвідношення кількостей симетричного та несиметричного сульфідів 1:4.

Якщо ^{119}Sn ЯМР показує виключно шлях перетворення трифенілстанільної групи, то ^{19}F ЯМР дозволяє визначити основні шляхи перетворення 4-флуоробензильної групи при термічній деструкції сполуки **2.7 d**. Рис. 2.22 демонструє появу одного інтенсивного сигналу при -116,9 м.ч. та двох слабкіших (в п'ять разів) сигналів з хімічними зсувами -114,5 та -116,3 м.ч. Таким чином, можна зробити висновок, що основний напрямок перетворення 4-флуоробензильної групи — (4-флуоробензилсульфаніл)трифенілстанан.

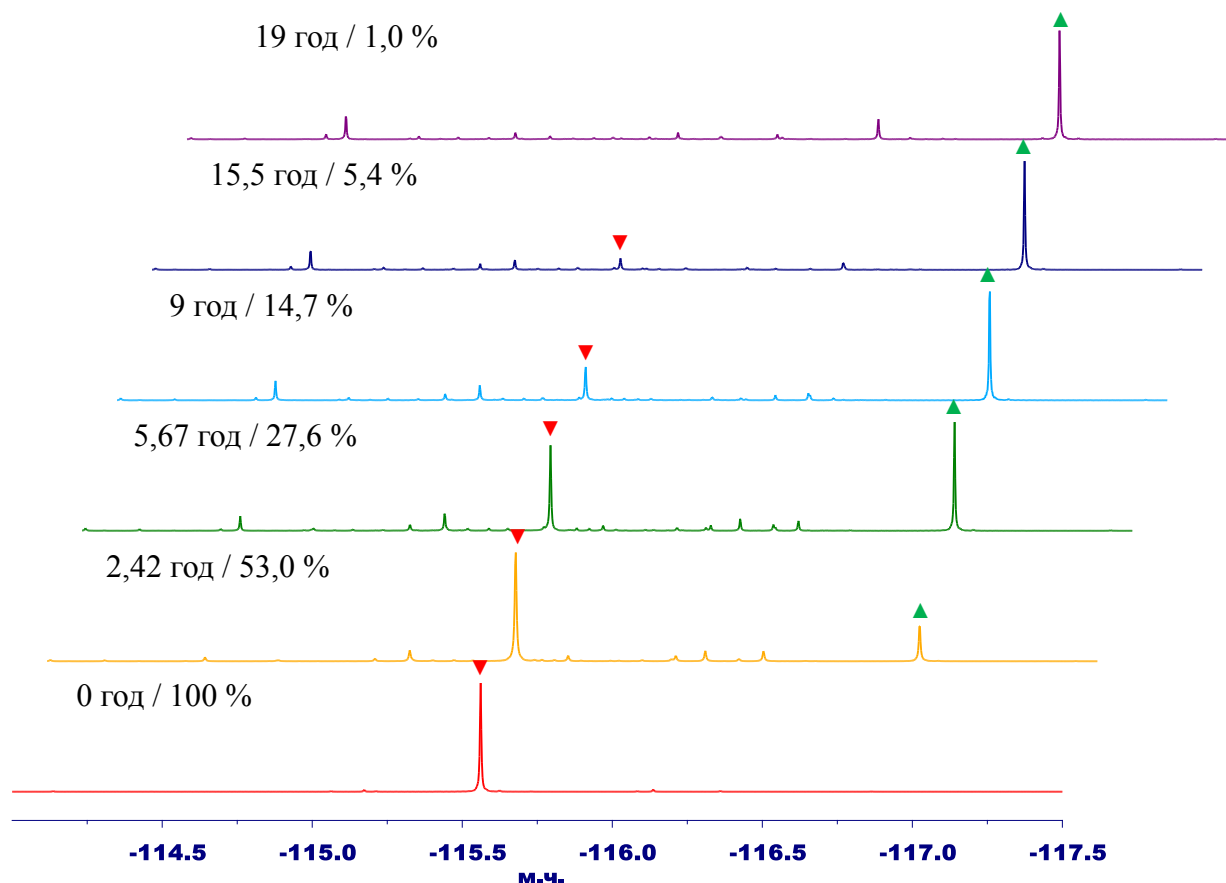


Рис. 2.22. Еволюція ^{19}F ЯМР спектру при нагріванні сполуки **2.7 d** (110 °C)

Склад суміші продуктів термічного розкладу (4-флуоробензил)трифенілстананкарбодитіоату **2.7 d** при усіх трьох температурах був також встановлений за допомогою ГХ-МС. Виявилось, що природа продуктів та їх кількісні співвідношення практично не залежать від температури нагрівання. На схемі 2.12 наведена узагальнена реакція розкладу алкілтрифенілстананкарбодитіоатів з переліком усіх виявлених продуктів розкладу в порядку зменшення їх частки в реакційній суміші.

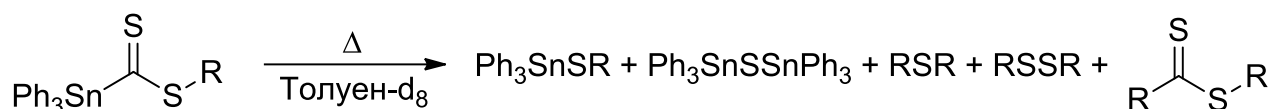


Схема 2.12

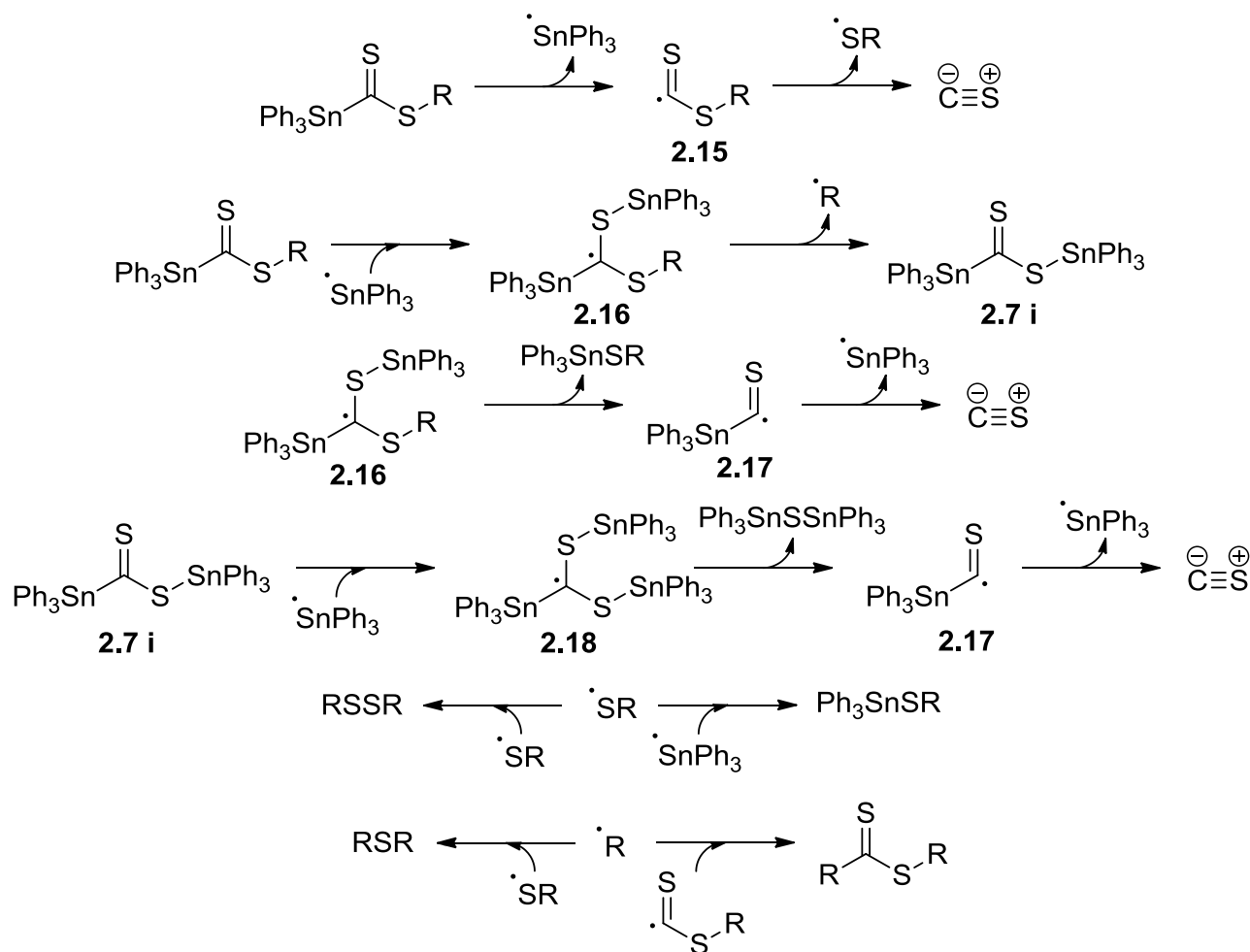
Таким чином, використання ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії дозволило нам встановити структури основних продуктів термічного розкладу алкілтриарилстананкарбодитіоатів. Наш метод має ряд безсумнівних переваг над класичними підходами до вивчення подібних перетворень. Так, вся експериментальна інформація, включаючи кінетичні параметри, була зібрана з використанням всього трьох ЯМР ампул для кожної сполуки. Широке використання напів-онлайн ЯМР значно скоротило кількість необхідних операцій і відкинуло необхідність втручання до ізольованої реакційної суміші. Оскільки ЯМР зберігає пробу в вихідному стані, то він дозволяє проводити мас-спектрометричне дослідження реакційних сумішей без додаткових витрат досліджуваної речовини. При цьому вони склали менше 100 мг для кожної з речовин. Використання герметичної ампули також забезпечує захист реакційної суміші від атмосферного кисню і збереження летючих продуктів реакції.

2.3.3. Обговорення механізму термічної деструкції

Ідентифікація основних продуктів термічного розкладу алкілтрифенілстананкарбодитіоатів дозволила зробити висновок про радикальний механізм цього перетворення. Всі ключові перетворення систематизовані на схемі 2.13. Перелік ключових продуктів, наведений на схемі 2.12 вказує на природу ключових радикалів, які мають значення в цьому перетворенні. Так, можна впевнено заявити про те, що в реакційній суміші присутні $\text{Ph}_3\text{Sn}^\bullet$, RS^\bullet , R^\bullet та $^\bullet\text{C}(\text{S})\text{SR}$. У той же час немає жодних доказів утворення $\text{Ph}_3\text{SnS}^\bullet$.

Ми вважаємо, що на першій стадії відбувається гомолітичний розрив зв'язку карбон-станум вихідного алкілтрифенілстананкарбодитіоату. Лише таким перетворенням можна пояснити утворення радикалу **2.15**, без якого неможливо уявити утворення дитіоестерів. Далі більшість радикалів **2.15**

знають подальшого відщеплення моносульфіду карбону. Як відомо, він нестійкий в індивідуальному стані і негайно полімеризується. В подальшому, утворений на першій стадії трифенілстаніл радикал приєднується до тіокарбонільної групи вихідного дитіоформіату з утворенням радикалу **2.16**. Він може розпадатися за аналогією до механізму RAFT полімеризації з утворенням радикалу R^\bullet та (трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату **2.7 i**.



Найцікавіші трансформації відбуваються на третій та четвертій стадіях. Так, радикал **2.16** може втрачати молекулу (алкілсульфаніл)трифенілстанану з утворенням трифенілстанілтіоацил радикалу **2.17**. Останній в подальшому відщеплює молекулу моносульфіду карбону, причому утворюється трифенілстаніл радикал, який в подальшому замикає ланцюгову реакцію.

Ключовий елемент цього перетворення — фрагментація радикалу **2.16** з утворенням (алкілсульфаніл)трифенілстанану нагадує перетворення, показане на схемі 2.7. Його деталізований механізм наводиться на схемі 2.14.

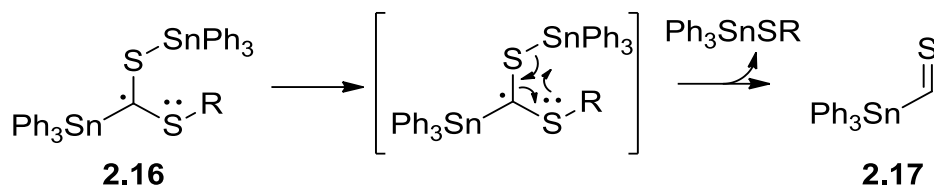


Схема 2.14

Описане перетворення схоже на механізм гідролізу тіоацеталей. Неподілена електронна пара сульфуру атакує атом стануму в радикалі **2.16** за механізмом S_N1 з утворенням молекули (алкілсульфаніл)трифенілстанану та радикалу **2.17**. Аналогічно, радикал **2.18**, утворений внаслідок приєднання трифенілстаніл радикалу до сполуки **2.7 i**, також розпадається на радикал **2.17** та біс(трифенілстаніл)сульфід **2.14**. Оскільки ймовірність утворення радикалу **2.18** нижча, ніж радикалу **2.16**, це пояснює співвідношення кількостей стануморганічних продуктів реакції.

На останніх стадіях відбувається рекомбінація вільних радикалів утворених протягом реакції. При цьому утворюються діалкілсульфіди, діалкілдисульфід та дитіоестери, які не могли утворитися протягом кроків 1–4. На цій стадії також можуть утворюватись додаткові кількості (алкілсульфаніл)трифенілстананів.

Таким чином, окрім кінетичних параметрів та продуктів термічного розкладу алкілтриарилстананкарбодитіоатів, ми висунули гіпотезу про можливий механізм цього перетворення. Він докорінно відрізняється від механізму встановленого для термолізу класичних RAFT агентів [148, 149], що пояснюється особливостями стануморганічної хімії.

2.4. Термічна стабільність фосфорилметандитіоатів

Зіткнувшись з проблемою термічної деградації алкілтриарилстананкарбодитіоатів, ми вирішили оцінити також стійкість синтезованих нами фосфорилметандитіоатів. Для цього їх нагрівали в розчині дейтерованого

бензену при 60 °С з реєстрацією ^{31}P ЯМР спектрів кожні 24 год. Після чотирьох днів нагрівання (96 год) не було виявлено жодних ознак розкладу. Оскільки цього часу цілком достатньо для полімеризації навіть таких малореакційних мономерів як стирен, це дозволяє зробити висновок, що ці сполуки мають бути цілком стабільні в умовах RAFT полімеризації. Виходячи з цього, подальші дослідження термічної стабільності при вищих температурах та часах нагрівання не проводились.

2.5. Висновки до розділу 2

Таким чином, нами було синтезовано ряд з дванадцяти нових фосфорорганічних та стануморганічних RAFT агентів, з підтвердженням їх будови за допомогою ^1H , ^{13}C , ^{31}P , і ^{119}Sn ЯМР, ІЧ спектроскопії та МСВР. Структури одинадцяти синтезованих сполук були встановлені за допомогою РСД їх монокристалів.

Фосфорилметандитіоати були отримані з використанням оптимізованого літературного методу. При цьому їх виходи визначаються структурою вихідного фосфіноксиду, а саме їх кислотністю: в разі використання діамінофосфіноксидів вихід значно вищий, аніж для діалкіл- та діарилфосфіноксидів.

Літературний метод синтезу триарилстананкарбодитіоатів був вдосконалений за допомогою використання відновлення нафталенідом натрію. Це дозволило значно скоротити час реакції, а також підвищити вихід та чистоту цільових продуктів за рахунок ерадикації побічних реакцій.

Встановлено характеристичні особливості ЯМР спектрів синтезованих фосфорилметандитіоатів та триарилстананкарбодитіоатів, які можуть служити критеріями доведення їх будови. Виявлене значення хімічного зсуву тіокарбонільної групи в ^{13}C ЯМР спектрах алкілтриарилстананкарбодитіоатів виходить за межі загальноприйнятої шкали 0–250 м.ч. і складає 265 м.ч.

Були виявлені деякі нові незвичайні перетворення стануморганічних сполук, а саме фрагментація біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів з

утворенням (триарилстаніл)триарилстананкарбодитіоатів та радикальна димеризація (три-*n*-толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату. Запропоновані можливі механізми цих перетворень.

Досліджена термічна стабільність алкілтриарилстананкарбодитіоатів з встановленням основних кінетичних параметрів, а також продуктів реакції їх розкладу. Для цього було використано оригінальний експериментальний підхід з широким використанням гетероядерного ЯМР та ГХ-МС для кількісного та якісного аналізів. Використання герметичної ампули Уїлмада в ролі реактора та дейтерованого розчинника дозволило значно скоротити витрати часу та матеріальних ресурсів, а також підвищити зручність та безпечність дослідження в порівнянні з класичними методами з хроматографічним або спектрофотометричним визначенням концентрацій.

На основі зібраних результатів запропоновано можливий механізм термічної деградації. Він суттєво відрізняється від описаних механізмів термічної деградації загальноновживаних RAFT агентів внаслідок специфічності стануморганічної хімії. Два основні продукти термічної деградації — (акілсульфаніл)трифенілстанан та біс(трифенілстаніл)сульфід.

Час розкладу 10 % від вихідної кількості складає від 6,7 до 13,8 год при 60 °С. Швидкість реакції зменшується у 2–2,5 рази зі зниженням температури на 10 °С. Стабільність підвищується з переходом від вторинних до первинних алкілтриарилстананкарбодитіоатів. На стабільність також позитивно впливає введення електронноакцепторних замісників до R групи, а також електронодонорних до триарилстанільної групи.

Для мінімізації побічних реакцій викликаних термічною деструкцією синтезованих алкілтриарилстананкарбодитіоатів, їх слід використовувати переважно для дуже швидких полімеризацій або проводити полімеризацію при якомога нижчих температурах.

РОЗДІЛ 3

ЕФЕКТИВНІСТЬ НОВИХ RAFT АГЕНТІВ У РАДИКАЛЬНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Оскільки ми ставили собі за мету синтезувати нові агенти передачі ланцюга, то логічним продовженням нашого дослідження стало випробування їхньої ефективності в RAFT полімеризації. Для цього ми скористались методологією наведеною в роботі Ролана Жажа [133] з поступовим її вдосконаленням протягом усіх трьох років підготовки дисертаційної роботи.

Класичний метод тестування ефективності RAFT агентів можна описати таким чином. Спочатку готують основний розчин, який містить мономер, розчинник (за потреби), RAFT агент та ініціатор. При цьому кількість реагентів визначають з точністю $\pm 0,1$ мг для точного розрахунку теоретичної молярної маси для конкретної конверсії мономеру. Потім по 1 мл отриманого розчину вносять в п'ять або десять скляних ампул об'ємом 2 мл. Розчини в підготовлених ампулах дегазують за допомогою трьох циклів заморожування–вакуумування–відтавання та запаюють під вакуумом. Загерметизовані таким чином ампули в подальшому нагрівають у масляній бані або алюмінієвому блоку, термостатованих при заданій температурі ± 1 °C протягом заданого часу. Потім полімеризацію обривають шляхом заморожування реакційної суміші в рідкому азоті, ампулу розкривають і аналізують її вміст за допомогою ЯМР для визначення конверсії мономеру та ГПХ для визначення молярної маси та дисперсності отриманих зразків.

Вдосконалений нами метод передбачає проведення реакції в ЯМР ампулах з використанням дейтерованих розчинників. Основний розчин дегазують за допомогою трьох циклів заморожування–вакуумування–відтавання в 10 мл ампулі Шленка оснащених голчатим тефлоновим краном. Потім отриманий розчин розфасовують у глоубоксі з аргоновою атмосферою в звичайні ЯМР ампули (по 0,7 мл в кожну) і герметизують кожну з них гумовою пробкою та парафіновою стрічкою. Такий підхід дозволяє отримувати ^1H , ^{31}P та ^{119}Sn ЯМР

спектри високої якості для реакційних сумішей в напів-онлайн режимі, а також значно скоротити затрати часу та матеріальних ресурсів і здійснювати велику кількість експериментів у потоковому режимі.

Всі полімеризаційні тести поділені на дві великі частини залежно від природи відповідних RAFT агентів.

3.1. Полімеризації за участю фосфорилметандитіоатів

3.1.1. Полімеризації в класичних умовах

Спершу ми вирішили оцінити межі застосування синтезованих нами фосфорорганічних регуляторів радикальної полімеризації. Для цієї мети репрезентабельним RAFT агентом був обраний (1-фенілетил)(біс(*N,N*-діізопропіламіно)фосфорил)метандитіоат **2.4 b**. В його присутності було проведено полімеризацію St, BA, EHA та TOA в запаяних ампулах при 60 °C. В якості ініціатора було використано АІБН, а розчинника — толуен для стирену та акрилатів, і 1,4-діоксан для TOA.

Концентрації реагентів для всіх п'яти серій полімеризаційних випробувань наведені в таблиці 3.1. Вони відтворюють умови описані в роботі [133] для RAFT полімеризації за участю раніше описаних фосфорилметандитіоатів.

Таблиця 3.1

Концентрації реагентів для полімеризацій 1–25

Експерименти	1–5	6–10	11–15	16–20	21–25
Мономер (M)	St	BA	BA	EHA	TOA
[M] ₀ , M	6,31	4,60	4,62	4,34	2,14
[2.4 b] ₀ , mM	22,3	46,5	15,1	14,2	11,6
[АІБН] ₀ , mM	7,2	17,3	5,7	5,1	2,7

На схемі 3.1 наведено узагальнене представлення цих полімеризацій.

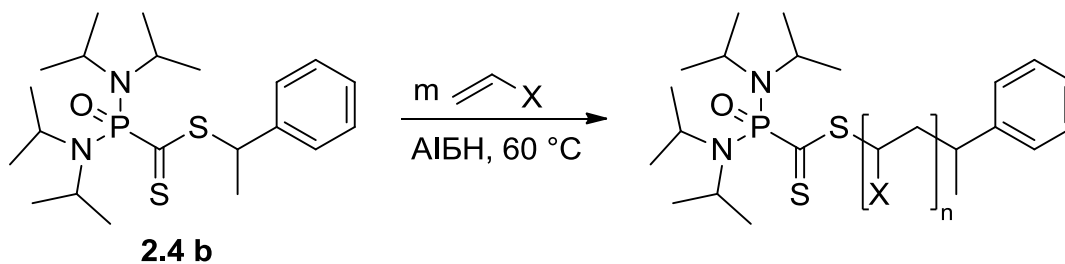


Схема 3.1

Конверсія мономеру визначається за відношенням миттєвої концентрації мономеру до його вихідної концентрації ($конв. = n/m$). Знаючи це значення можна оцінити теоретичне значення молярної маси $M_{n\text{ теор}}$ за формулою, яка включає початкові концентрації та молярні маси мономеру та RAFT агенту:

$$M_{n\text{ теор}} = \frac{[M]_0}{[CTA]_0} \cdot конв. \cdot M_M + M_{CTA}$$

Для визначення конверсії мономеру нами було використано ^1H ЯМР спектроскопію. При цьому порівнювались інтенсивності сигналів протонів вінілової групи непрореагованого мономеру та бокового ланцюга мономерних ланок, який зазвичай залишається незмінним протягом полімеризації. Цей метод дозволяє отримати високу точність результатів і володіє значно вищою універсальністю в порівнянні з класичним гравіметричним методом.

У цілому результати проведених випробувань (таблиця 3.2) виявилися аналогічними до отриманих для полімеризацій за участю (1-фенілетил)(біс(*N,N*-діізопропіламіно)фосфоротіол)метандитіоату [133] в таких же умовах. Цей факт пояснюється близькими значеннями електронних ефектів кисню та сульфуру, зв'язаних з фосфором. Як наслідок, заміна фрагменту $\text{P}=\text{S}$ на $\text{P}=\text{O}$ має мінімальний вплив на реакційну здатність відповідних RAFT агентів.

Полімеризація стирену (експерименти 1–5) дозволила отримати полімери з високим ступенем контролю над молярною масою та низькою дисперсністю (рис. 3.1). Середньочислова молярна маса зростає лінійно з високим ступенем кореляції з теоретично передбаченими значеннями. Дисперсність має досить низькі значення і поступово зростає протягом полімеризації, досягаючи максимального значення 1,16. ГПХ (рис. 3.2) демонструє моноmodalний ММР

утворених полімерних зразків з чітким зміщенням в область вищих гідродинамічних об'ємів у ході полімеризації.

Таблиця 3.2

Результати отримані в ході полімеризацій 1-25

Експеримент	t , год	конв.	$M_{n теор}$, кДа	M_n , кДа	\bar{D}
1	5,1	8 %	2,79	3,16	1,10
2	10	17 %	5,44	6,20	1,08
3	20	31 %	9,57	10,36	1,12
4	48	55 %	16,65	17,41	1,16
5	93,3	75 %	22,55	20,29	1,16
6	0,6	8 %	1,44	1,54	1,28
7	1	28 %	3,98	4,78	1,19
8	2	63 %	8,43	10,76	1,15
9	3,35	82 %	10,84	12,96	1,24
10	6,25	95 %	12,49	15,02	1,28
11	0,6	9 %	3,97	4,56	1,48
12	1	29 %	11,84	13,86	1,34
13	2	53 %	21,28	25,63	1,25
14	3,3	72 %	28,75	31,12	1,27
15	6,25	89 %	35,44	33,18	1,37
16	0,60	31 %	17,88	19,48	1,57
17	0,83	48 %	27,46	30,78	1,40
18	1,10	63 %	35,90	38,51	1,38
19	2	81 %	46,04	52,41	1,30
20	3	90 %	51,10	56,20	1,36
21	3,25	11 %	4,23	5,29	1,48
22	4	44 %	15,35	16,87	1,31
23	5	64 %	21,96	21,55	1,44
24	6	80 %	27,39	29,19	1,44
25	8	92 %	31,53	33,41	1,36

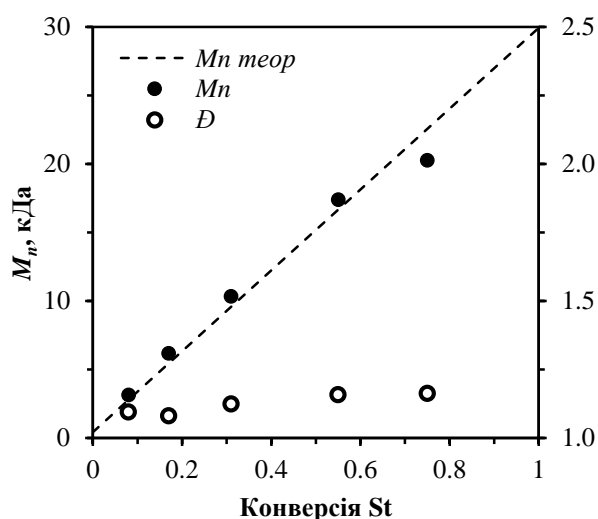


Рис. 3.1. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St (експ. 1–5)

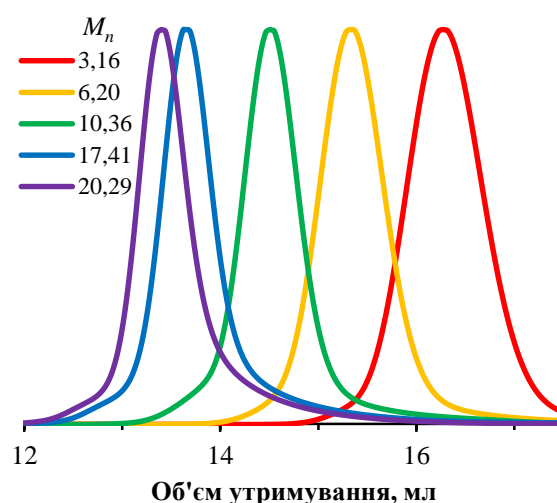


Рис. 3.2. Суперпозиція хроматограм PSt зразків (експ. 1–5)

Зразки РВА отримані в експериментах 6–15 також характеризуються низькими дисперсностями (рис. 3.3–3.4), причому, в разі використання більшої кількості RAFT агенту, отримані дещо нижчі значення дисперсностей. Молекулярні маси утворених полімерів дещо вищі, аніж теоретично передбачені, але тим не менше вони зростають лінійно зі збільшенням конверсії мономеру. ГПХ (рис. 3.5–3.6) вказує на мономодальну природу отриманих зразків, проте спостерігається утворення незначних “хвостів” у хроматограмах зразків із високою конверсією мономеру.

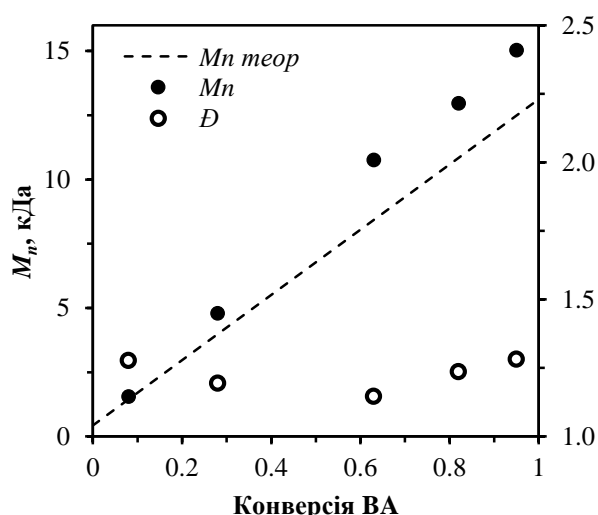


Рис. 3.3. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА (експ. 6–10)

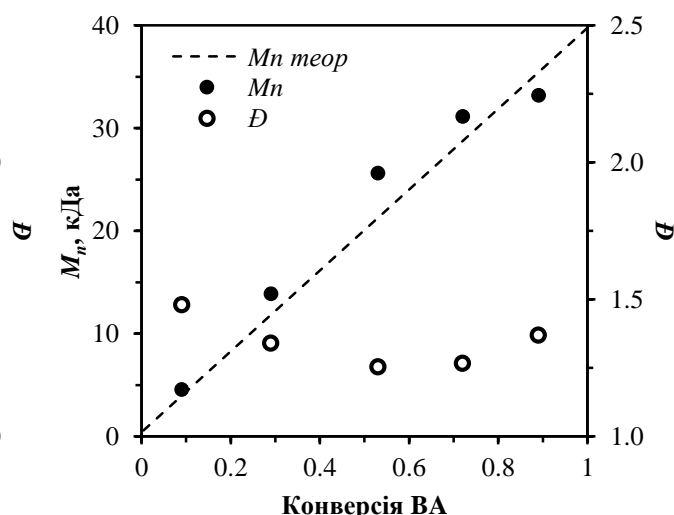


Рис. 3.4. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА (експ. 11–15)

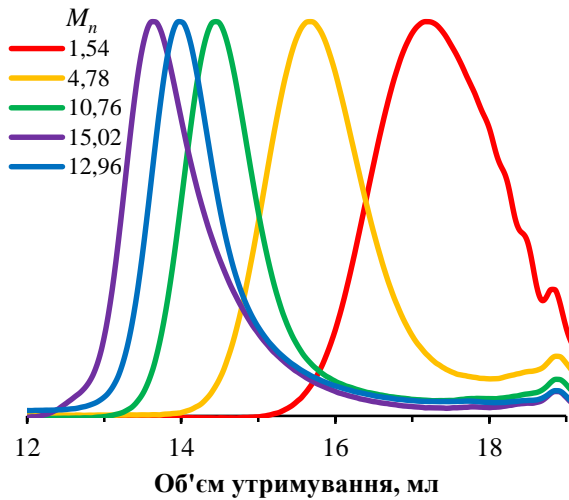


Рис. 3.5. Суперпозиція хроматограм РВА зразків (експ. 6–10)

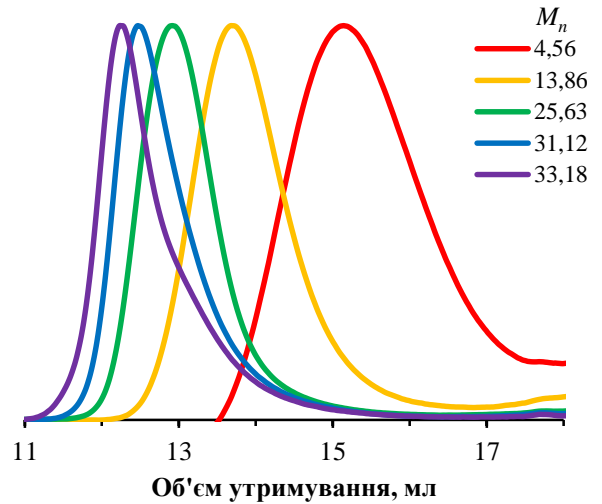


Рис. 3.6. Суперпозиція хроматограм РВА зразків (експ. 11–15)

Результати полімеризації 2-етилгексилакрилату (експерименти 16–20) дуже схожі на отримані для ВА (рис. 3.7). Так, молярна маса зростає лінійно в ході полімеризації, а її значення близькі до теоретично передбачених. Тим не менше, в цьому разі спостерігаються значно вищі значення дисперсності, що пояснюється в першу чергу характерною для ЕНА передачею ланцюга на мономер. Це супроводжується розширенням піків зі зростанням конверсії мономеру та утворенням “хвостів” на хроматограмах (рис. 3.8).

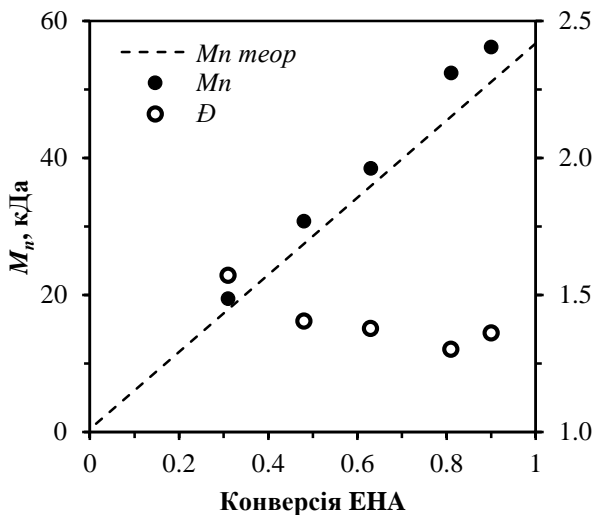


Рис. 3.7. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ЕНА (експ. 16–20)

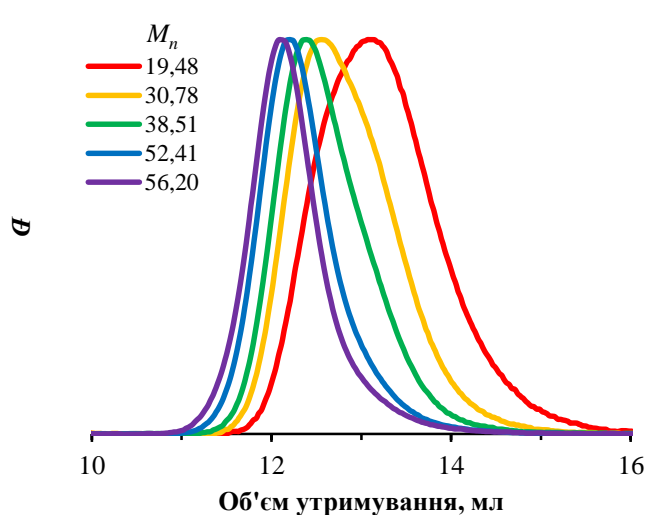


Рис. 3.8. Суперпозиція хроматограм РЕНА зразків (експ. 16–20)

При досягненні високих конверсій обох акрилатів спостерігається поступове “вицвітання” рожевого забарвлення RAFT агенту. Єдине прийнятне

пояснення цього феномену — деградація забарвленого метандитіоатного фрагменту в ході полімеризації.

Нарешті, при полімеризації гідрофобного акриламиду ТОА, було отримано одні з найкращих результатів (експерименти 21–25). Індукційний період тривав близько 3 год, після чого починалась дуже швидка полімеризація з досягненням 90 % конверсії мономеру всього за 5 год після початку реакції. Утворені полімери характеризуються винятково хорошим контролем над молярною масою і досить низькою дисперсністю (рис. 3.9). ГПХ (рис. 3.10) демонструє моноmodalний ММР для всіх отриманих полімерних зразків без будь-яких ознак побічних реакцій.

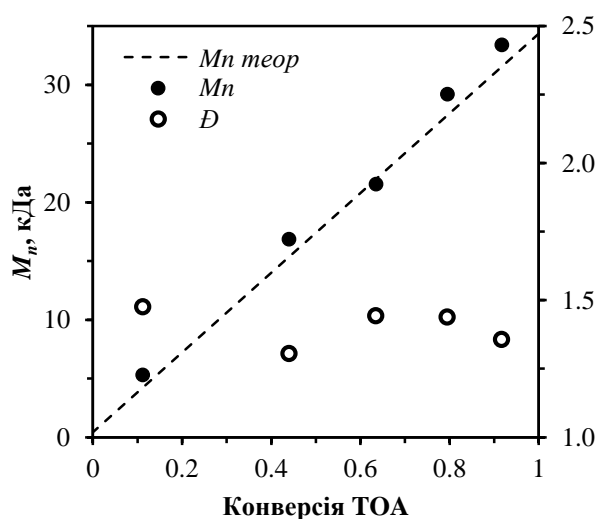


Рис. 3.9. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ТОА (експ. 21–25)

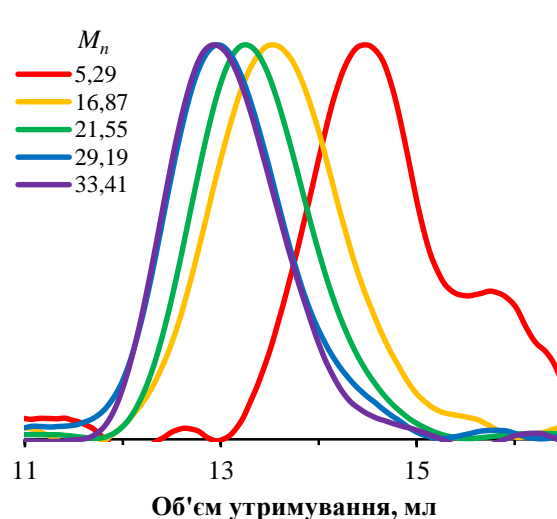


Рис. 3.10. Суперпозиція хроматограм РТОА зразків (експ. 21–25)

3.1.2. Полімеризації з напів-онлайн ^1H та ^{31}P ЯМР моніторингом

Отримавши вищеописані результати, ми вирішили дослідити полімеризацію стирену та бутилакрилату за участю шести RAFT агентів **2.4 a-f** і порівняти реакційну здатність цих сполук. Для цього ми залучили, окрім ГПХ, ще й напів-онлайн ^1H та ^{31}P ЯМР, що дозволило вибудувати деталізовані кінетичні криві та відслідкувати перетворення фосфорилметандитіоат ω -кінцевої групи. Полімеризацію проводили в ЯМР ампулах з використанням дейтерованого бензену в ролі розчинника. До реакційної суміші було додано

невелику кількість трифенілфосфіноксиду ($\delta = 25,2$ м.ч.) або сульфїду ($\delta = 42,1$ м.ч.) у ролі внутрішнього стандарту для ^{31}P ЯМР, а також 1,4-діоксану — для ^1H ЯМР. Вони були обрані завдяки їх низькій леткості, хімічній інертності в умовах полімеризації та зручності інтегрування їх сигналів у ЯМР спектрах.

3.1.2.1. Полімеризації стирену

Полімеризації стирену були здійснені за умов наведених у таблиці 3.3. Концентрація вихідних речовин була підбрана для отримання масимальної теоретичної молярної маси PSt близько 15 кДа. Концентрації вихідних речовин були приблизно однакові для всіх серій, проте в силу труднощів, які виникли при зважуванні малих кількостей олійстих фосфорилметандитіоатів, їх концентрації відхиляються від середнього значення в межах $\pm 15\%$.

Таблиця 3.3

Концентрації реагентів для полімеризації стирену в ЯМР ампулах

Експерименти	26–34	35–43	44–50	51–57	58–64	65–70
СТА	2.4 a	2.4 b	2.4 c	2.4 d	2.4 e	2.4 f
[St] ₀ , М	6,34	6,32	6,31	6,34	6,33	6,32
[СТА] ₀ , мМ	45,2	46,3	39,5	39,9	33,9	32,9
[АІБН] ₀ , мМ	8,4	8,8	9,1	8,8	8,9	8,9

Результати полімеризацій наведені в таблиці 3.4. Для більшості RAFT агентів була досягнута конверсія близько 85 %, у той час як для сполук **2.4 a,f** реакція не пройшла далі 50 %. При цьому результати ^{31}P ЯМР (інтегральна інтенсивність піку фосфору RAFT агенту) вказують на поступовий розклад (дифенілфосфорил)метандитіоат ω -кінцевої групи (колонка x_ω в таблиці 3.4). У той же час для сполук **2.4 b-e** не спостерігається жодних ознак розкладу. Тим не менше максимальна дисперсність отриманих полімерних зразків складає не більше 1,22. Сполука **2.4 b** продемонструвала найкращий результат — D всього 1,09 при конверсії стирену 84 %.

Результати полімеризації стирену в ЯМР ампулах.

Експеримент	t , год	конв.	x_w	M_n теор, кДа	M_n , кДа	\bar{D}
26	1	1,1 %	100 %	0,55	0,37	1,05
27	2	1,3 %	100 %	0,56	0,44	1,1
28	4	2,9 %	100 %	0,81	0,81	1,11
29	5,5	5,2 %	97 %	1,14	1,03	1,12
30	9,5	11,0 %	97 %	1,99	1,93	1,12
31	15	18,9 %	92 %	3,14	3,05	1,11
32	23	26,8 %	85 %	4,30	4,36	1,14
33	48	44,4 %	77 %	6,86	7,49	1,16
34	110	55,0 %	55 %	8,41	8,84	1,22
35	0,5	1,5 %	100 %	0,64	0,51	1,04
36	1	3,3 %	100 %	0,90	0,55	1,06
37	2	6,2 %	100 %	1,31	0,76	1,11
38	5,5	11,7 %	100 %	2,09	1,34	1,12
39	17	25,9 %	99 %	4,11	4,10	1,07
40	27	38,2 %	99 %	5,86	5,90	1,07
41	50	57,2 %	99 %	8,56	8,41	1,06
42	100,3	78,6 %	99 %	11,61	12,59	1,08
43	161	84,1 %	99 %	12,39	13,79	1,09
44	2	3,2 %	100 %	0,93	0,53	1,08
45	5,5	9,2 %	98 %	1,92	1,30	1,08
46	15	23,5 %	98 %	4,30	4,18	1,09
47	23	34,3 %	98 %	6,10	6,42	1,1
48	48	52,2 %	96 %	9,56	9,46	1,14
49	110	76,2 %	98 %	12,60	13,22	1,14
50	157	85,0 %	97 %	14,03	14,26	1,13
51	2	5,3 %	99 %	1,27	0,51	1,05
52	5,5	9,6 %	98 %	1,99	1,38	1,13

Експеримент	t , год	конв.	x_w	M_n теор, кДа	M_n , кДа	\bar{D}
53	15	23,8 %	98 %	4,34	4,39	1,08
54	23	34,4 %	97 %	6,09	6,29	1,09
55	48	55,1 %	96 %	9,52	10,47	1,11
56	110	73,4 %	96 %	12,55	13,85	1,13
57	157	82,0 %	96 %	13,97	15,51	1,15
58	1	1,2 %	99 %	0,61	0,56	1,08
59	2	3,0 %	100 %	0,96	0,80	1,12
60	5,5	8,0 %	98 %	1,93	2,03	1,09
61	17	21,4 %	95 %	4,54	5,77	1,09
62	27	35,8 %	96 %	7,34	7,74	1,09
63	50	55,8 %	96 %	11,22	11,51	1,13
64	161	82,2 %	96 %	16,36	16,70	1,15
65	2	1,8 %	100 %	0,72	0,49	1,04
66	5,5	2,1 %	100 %	0,78	0,57	1,08
67	17	7,9 %	95 %	1,94	2,12	1,1
68	27	13,6 %	91 %	3,08	3,58	1,13
69	50	23,3 %	86 %	5,02	5,52	1,17
70	100,3	39,1 %	76 %	8,18	13,57	1,1

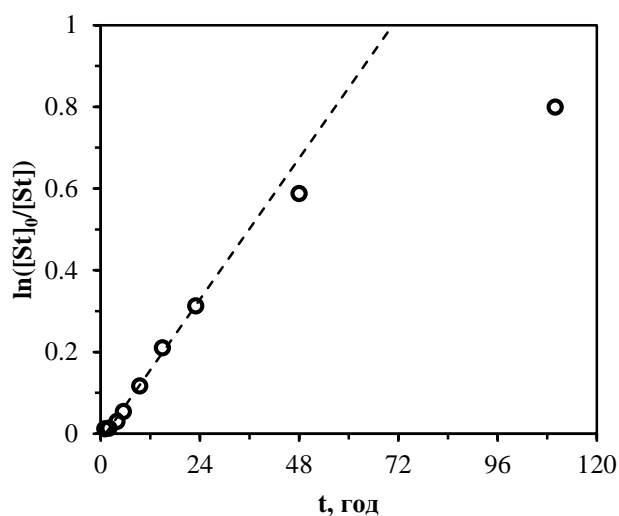
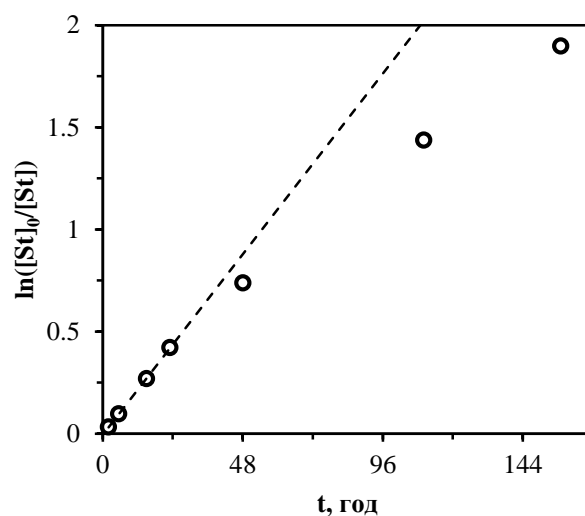
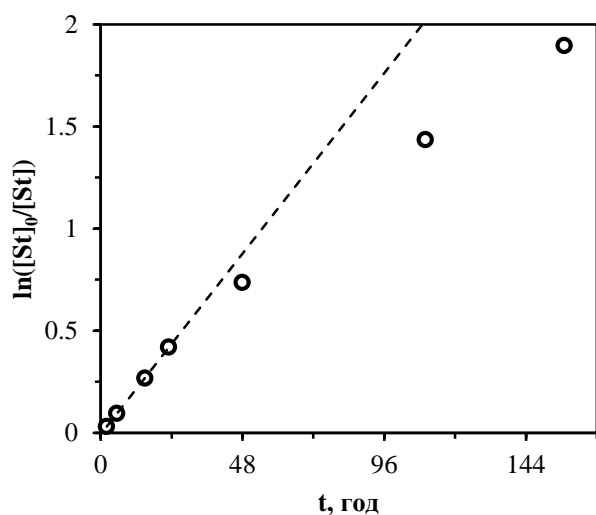
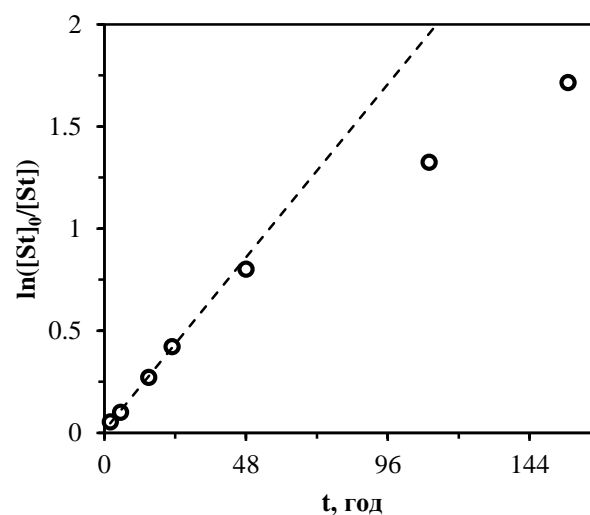
На рис. 3.11–3.16 наведені кінетичні криві полімеризації стирену в напівлогарифмічних координатах. Вони мають лінійний характер на початковому етапі полімеризації з подальшим відхиленням від прямої, яке вказує на обрив ланцюга рекомбінацією. МНК аналіз лінійних відрізків цих кривих дозволив оцінити константи швидкості полімеризації стирену за участю цих шести сполук (таблиця 3.5). У цілому вони дуже слабо залежать від структури RAFT агенту, але найвище значення константи швидкості зафіксовано для сполуки **2.4 с**, а найменше — для метил-2-(((дифенілфосфорил)карбонотіо-

їл)сульфаніл)пропаноату **2.4 f**, що підтверджує виняткову ефективність RAFT агентів з 1-фенілетильною R групою в полімеризації стирену.

Таблиця 3.5

Константи швидкості полімеризації стирену з RAFT агентами 2.4 a-f

СТА	2.4 a	2.4 b	2.4 c	2.4 d	2.4 e	2.4 f
$k_{P\text{ St}}, \text{ c}^{-1}, \cdot 10^6$	4,00	4,61	5,11	4,61	4,56	1,47
$k_{P\text{ St}} \text{ відносна}$	1,00	1,15	1,28	1,15	1,14	0,37

Рис. 3.11. Кінетика полімеризації St в присутності сполуки **2.4 a**Рис. 3.12. Кінетика полімеризації St в присутності сполуки **2.4 b**Рис. 3.13. Кінетика полімеризації St в присутності сполуки **2.4 c**Рис. 3.14. Кінетика полімеризації St в присутності сполуки **2.4 d**

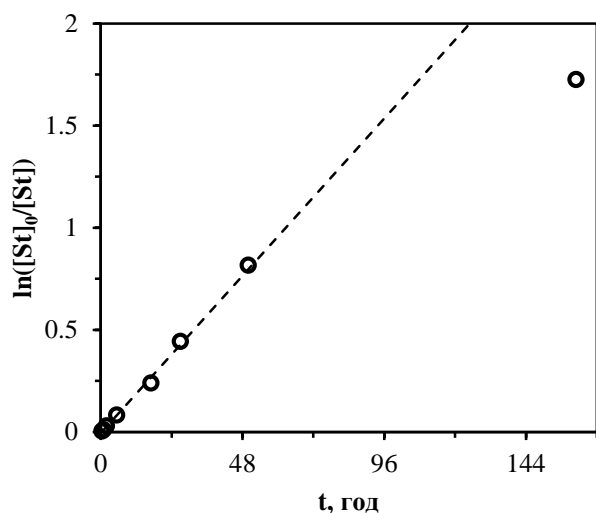


Рис. 3.15. Кінетика полімеризації St в присутності сполуки **2.4 e**

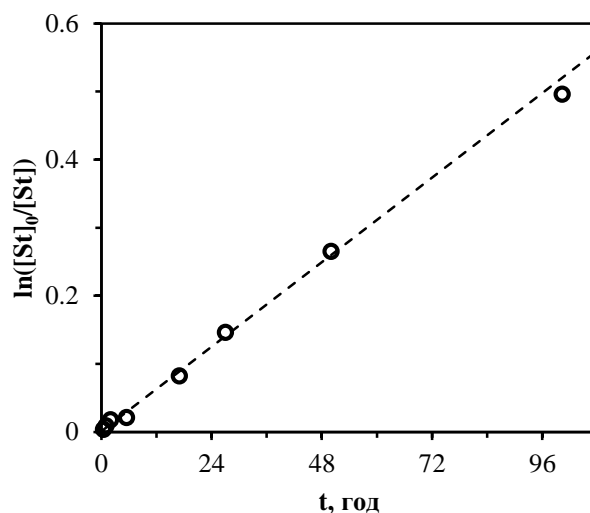


Рис. 3.16. Кінетика полімеризації St в присутності сполуки **2.4 f**

Середньочислові молярні маси зростають лінійно (рис. 3.17–3.22), з практично ідеальною кореляцією між експериментально отриманими та теоретично розрахованими значеннями. Тим не менше в разі полімеризації за участю сполуки **2.4 f** спостерігається відхилення молярних мас у бік вищих значень при тривалих часах реакції. Воно вказує на значний внесок термінації внаслідок рекомбінації, що також підтверджується суттєвим зменшенням дисперсності в порівнянні з попередньою точкою.

Дисперсності мають тенденцію зростати в ході полімеризації, причому найкращі показники отримані для СТА **2.4 b-e**, в той час як сполуки **2.4 a,f** забезпечують дещо нижчий ступінь контролю.

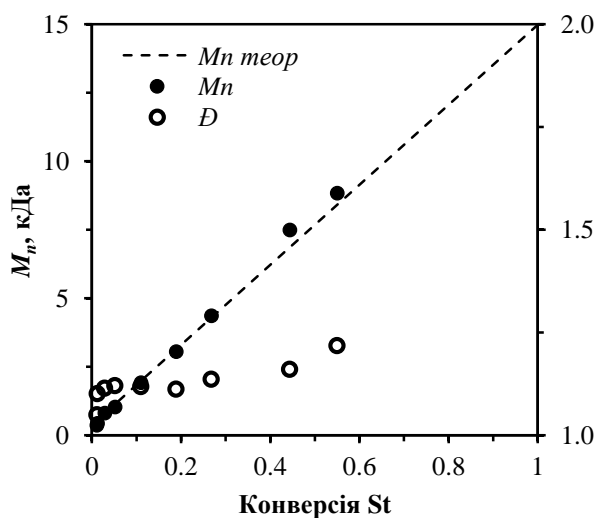


Рис. 3.17. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.4 a**

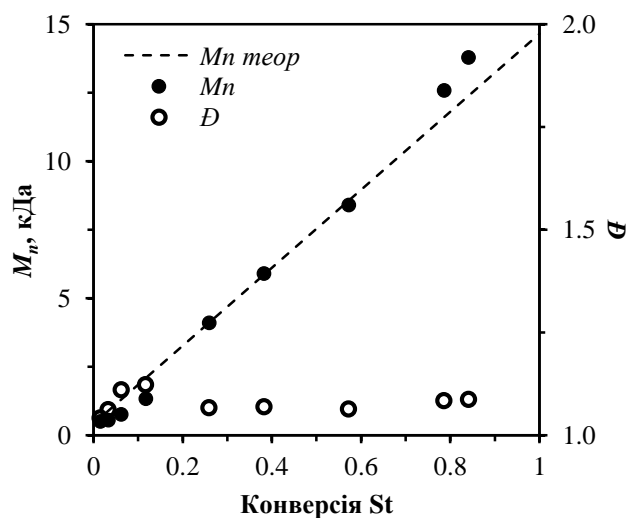


Рис. 3.18. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.4 b**

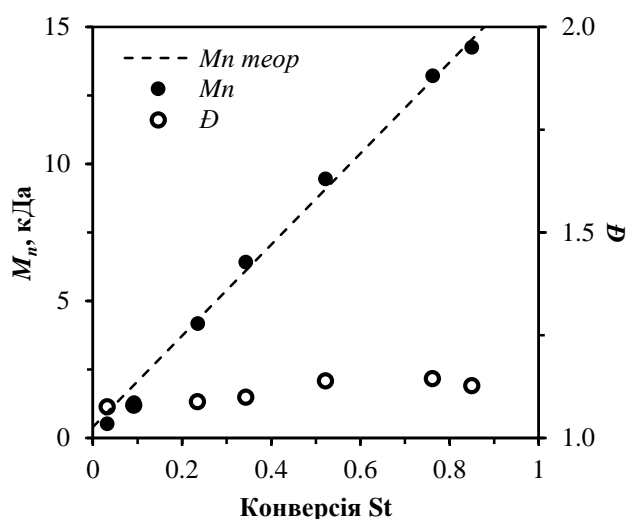


Рис. 3.19. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.4 c**

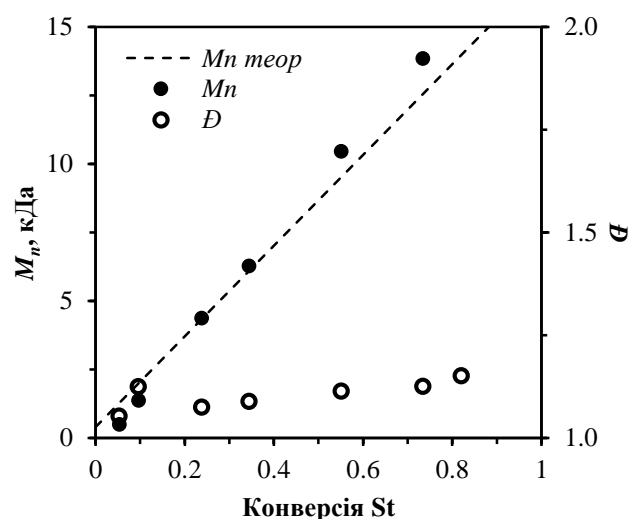


Рис. 3.20. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.4 d**

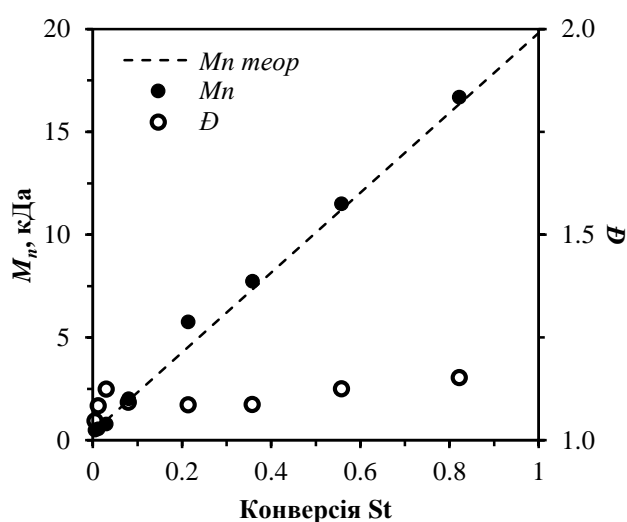


Рис. 3.21. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.4 e**

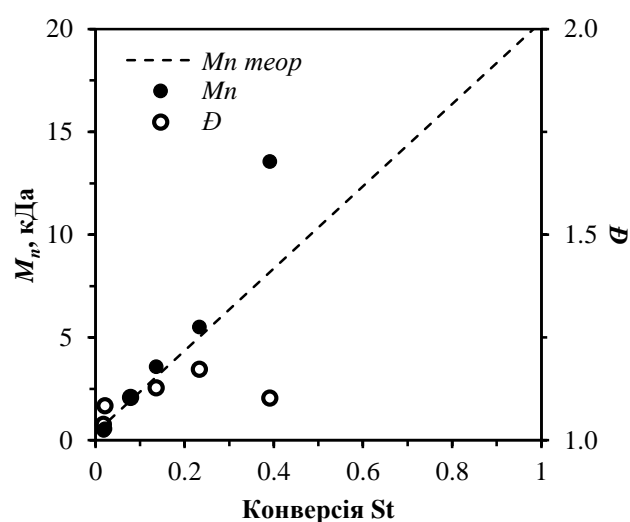


Рис. 3.22. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.4 f**

ГПХ (рис. 3.23–3.28) вказує на практично моноmodalний ММР усіх отриманих зразків полістирену. В той час як полімери, утворені виходячи зі сполук **2.4 b,e,f**, мають ідеальну форму розподілу Пуассона, в разі RAFT агентів **2.4 c,d** спостерігається утворення невеликого плеча в області вищих молярних мас. Хроматограми полістиренових зразків отриманих у ході експериментів 26–34 (рис. 3.23), виходячи зі сполуки **2.4 a**, вказують на причину високих значень їх дисперсностей. Вони містять як “плече” в області високих молярних мас — результат термінації рекомбінацією, так і “хвіст”, утворений внаслідок накопичення низькомолекулярних мертвих ланцюгів у ході полімеризації.

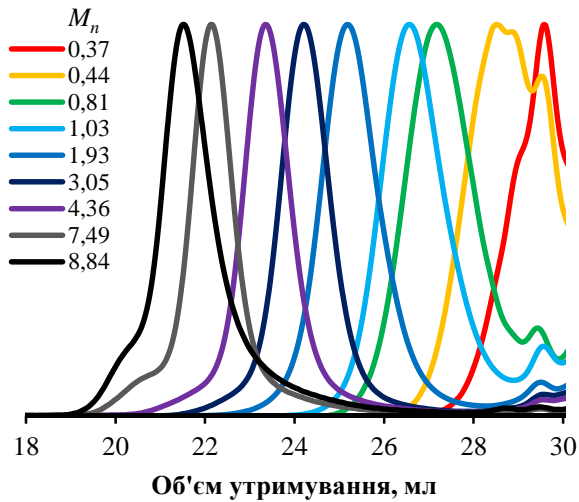


Рис. 3.23. Хроматограми PSt зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 а**

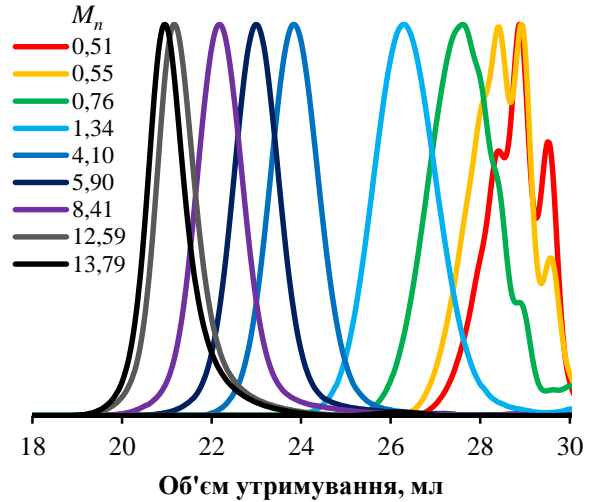


Рис. 3.24. Хроматограми PSt зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 б**

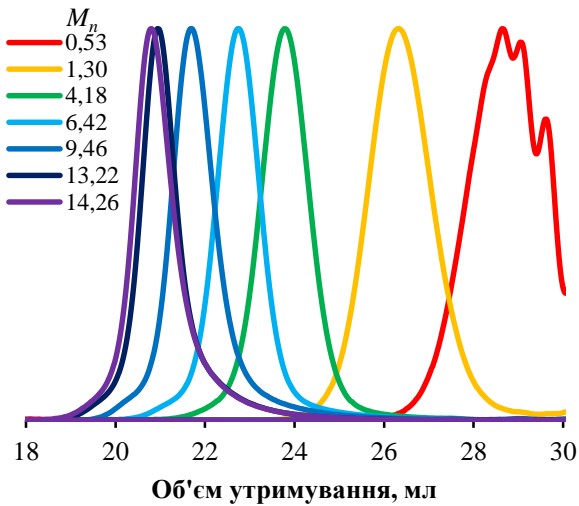


Рис. 3.25. Хроматограми PSt зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 с**

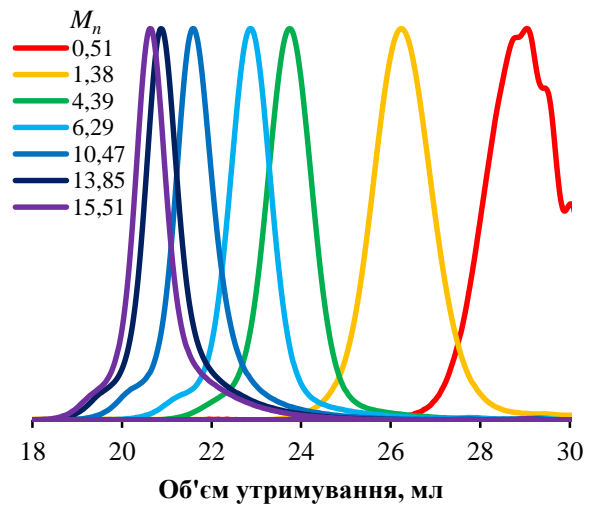


Рис. 3.26. Хроматограми PSt зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 д**

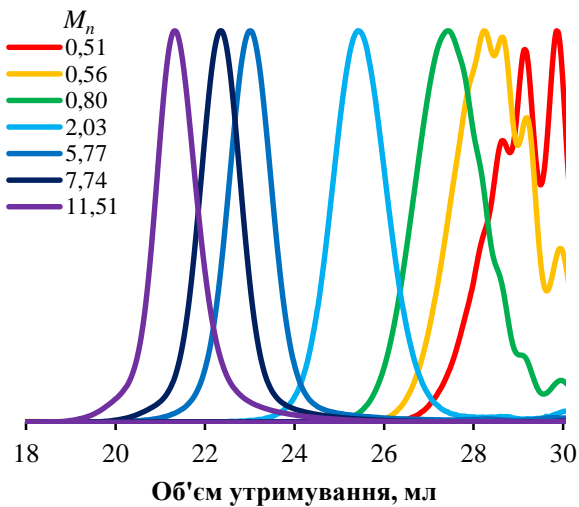


Рис. 3.27. Хроматограми PSt зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 е**

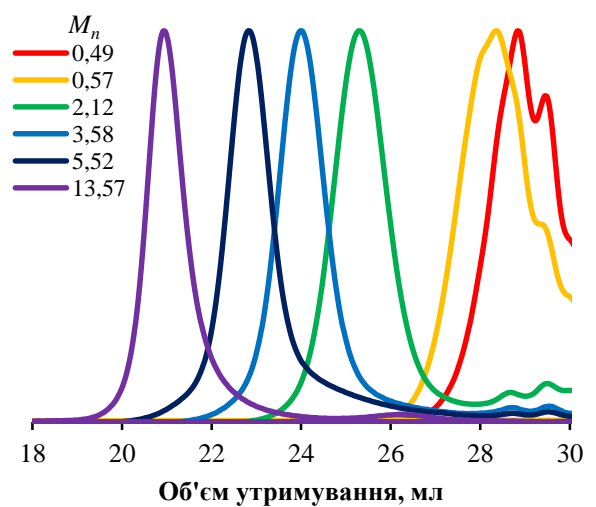


Рис. 3.28. Хроматограми PSt зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 ф**

3.1.2.2. Полімеризації бутилакрилату

Полімеризації ВА були здійснені в аналогічних умовах, проте з меншими відхиленнями в концентраціях RAFT агентів — всього $\pm 8\%$ (таблиця 3.6). Максимальна теоретична молярна маса — близько 17–20 кДа. В цьому випадку не було потреби у використанні внутрішнього стандарту для ^1H ЯМР — конверсію визначали за допомогою внутрішньої нормалізації за сигналами метиленових груп бокових ланцюгів ВА та РВА.

Таблиця 3.6

Концентрації реагентів для полімеризації бутилакрилату в ЯМР ампулах

Експерименти	71–77	78–82	83–88	89–93	94–97	98–102
СТА	2.4 a	2.4 b	2.4 c	2.4 d	2.4 e	2.4 f
$[\text{BA}]_0$, М	5,10	5,09	5,05	5,09	5,10	5,10
$[\text{СТА}]_0$, мМ	33,5	39,5	32,9	39,5	33,4	33,3
$[\text{АІБН}]_0$, мМ	7,5	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9

Результати полімеризації перераховані в таблиці 3.7. Наведено відібрані результати, для яких вдалося визначити параметри молярної маси полімерів за допомогою ГПХ.

Таблиця 3.7

Результати полімеризації бутилакрилату в ЯМР ампулах.

Експеримент	t, год	конв.	x_w	M_n теор, кДа	M_n , кДа	D
71	2	0,9 %	99 %	0,55	0,42	1,06
72	3	1,4 %	99 %	0,65	0,48	1,13
73	4	4,2 %	99 %	1,19	1,04	1,19
74	9	18,5 %	85 %	3,99	4,89	1,14
75	13	33,3 %	85 %	6,87	7,98	1,14
76	24	53,5 %	65 %	10,83	13,56	1,22
77	48	74,3 %	55 %	14,87	20,50	1,29

Продовження таблиці 3.7

Експеримент	t, год	конв.	x_w	M_n теор, кДа	M_n , кДа	Đ
78	2	33,7 %	76 %	5,99	5,78	1,27
79	3	50,9 %	63 %	8,83	8,63	1,25
80	6	75,4 %	44 %	12,88	14,09	1,29
81	9	86,2 %	29 %	14,66	16,61	1,38
82	13	98,5 %	12 %	16,70	17,37	1,44
83	2	17,4 %	100 %	3,81	3,97	1,18
84	3	33,5 %	100 %	6,98	7,54	1,12
85	4	46,9 %	98 %	9,61	10,98	1,10
86	9	68,0 %	95 %	13,75	15,03	1,12
87	13	81,2 %	93 %	16,35	17,79	1,15
88	24	93,9 %	90 %	18,84	21,07	1,15
89	3	8,5 %	100 %	1,80	2,00	1,18
90	5,2	20,4 %	99 %	3,77	4,58	1,16
91	9	37,9 %	97 %	6,67	6,64	1,13
92	14	62,0 %	96 %	10,66	13,64	1,14
93	48	91,1 %	86 %	15,47	20,02	1,18
94	3	20,2 %	91 %	4,33	4,52	1,17
95	6	38,9 %	91 %	7,98	9,50	1,10
96	13	64,8 %	88 %	13,05	15,92	1,15
97	24	80,3 %	82 %	16,08	20,57	1,19
98	6	16,7%	100 %	3,65	4,52	1,12
99	9	24,4%	94 %	5,16	6,88	1,11
100	13	36,7%	85 %	7,58	10,11	1,16
101	24	54,7%	67 %	11,11	15,36	1,29
102	48	73,5%	46 %	14,81	21,20	1,45

Аналіз результатів продемонстрував значно глибші розбіжності в ефективності синтезованих RAFT агентів, аніж у разі полімеризації стирену. У

всіх випадках було помічено ознаки деградації ω -кінцевих груп. Ряд стабільності виглядає так: **2.4 b** < **2.4 a** < **2.4 f** < **2.4 e** < **2.4 d** < **2.4 c**. При цьому низька стабільність RAFT агенту **2.4 b** виявилась абсолютно несподіваною, оскільки його аналоги **2.4 e,d** практично не проявляють цього недоліку. Ми припускаємо передачу ланцюга з макрорадикалу на одну із чотирьох ізопропільних груп у складі біс(діізопропіламіно)фосфорильного фрагменту. Вигляд кінетичної кривої (рис. 3.30) підтверджує це припущення: після початкової лінійної ділянки крива відхиляється вгору, що вказує на утворення нових радикальних центрів у ході полімеризації.

Інша відмінність ефективності цих шести RAFT агентів проявляється в швидкостях полімеризації — оціночні константи швидкості наведені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

Константи швидкості полімеризації бутилакрилату зі сполуками **2.4 a-f**

СТА	2.4 a	2.4 b	2.4 c	2.4 d	2.4 e	2.4 f
$k_p, \text{c}^{-1} \cdot 10^6$	9,92	71,1	36,6	17,9	23,2	9,42
k_p відносна	1,00	7,17	3,69	1,80	2,34	0,95

Найвища швидкість спостерігається для полімеризації в присутності сполуки **2.4 b**, проте така висока швидкість тягне за собою низький ступінь контролю над полімеризацією. Полімеризація в присутності RAFT агентів **2.4 c,e** має дещо нижчу швидкість, але кінетичний профіль відповідає очікуванню — крива відхиляється вниз у ході реакції, вказуючи на поступовий обрив ланцюга рекомбінацією. Такі значення швидкостей оптимально врівноважують час необхідний для досягнення високої конверсії мономеру та рівень контролю над полімеризацією. Нарешті, (дифенілфосфорил)метандитіоати **2.4 a,f**, як і в разі полімеризації стирену спричиняють найбільше сповільнення реакції. Швидкість полімеризації практично однакова для обох сполук, але в разі сполуки **2.4 a** (рис. 3.29) спостерігається незначний індукційний період, викликаний ініціалізацією RAFT агенту.

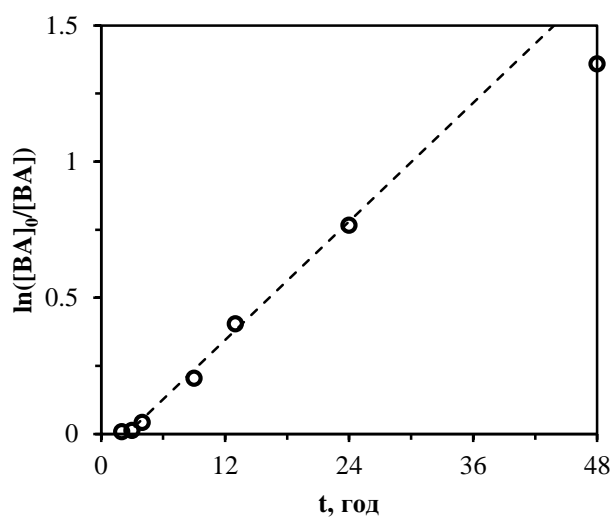


Рис. 3.29. Кінетика полімеризації ВА в присутності сполуки **2.4 a**

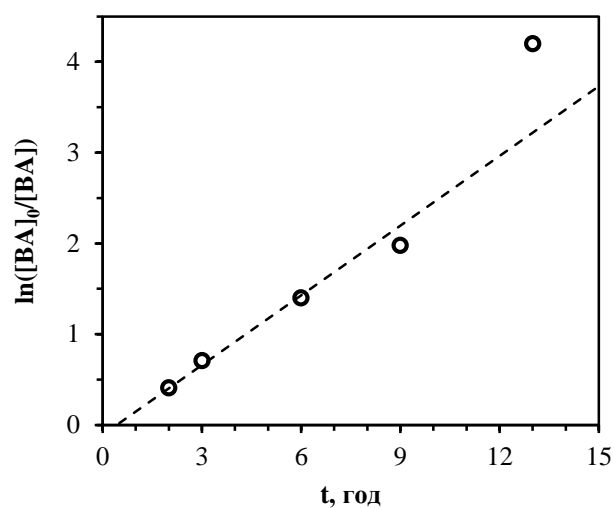


Рис. 3.30. Кінетика полімеризації ВА в присутності сполуки **2.4 b**

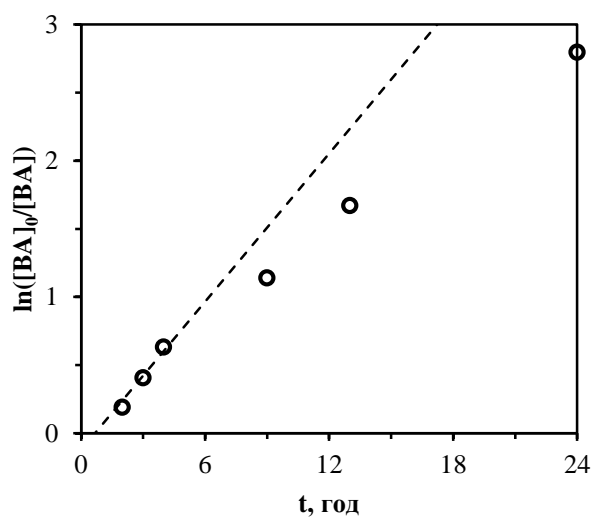


Рис. 3.31. Кінетика полімеризації ВА в присутності сполуки **2.4 c**

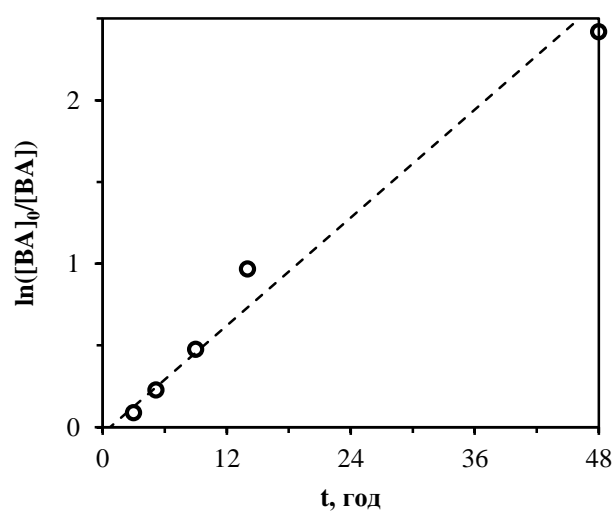


Рис. 3.32. Кінетика полімеризації ВА в присутності сполуки **2.4 d**

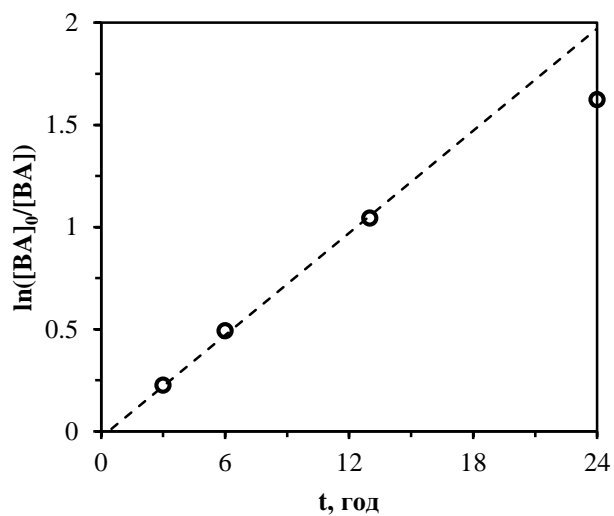


Рис. 3.33. Кінетика полімеризації ВА в присутності сполуки **2.4 e**

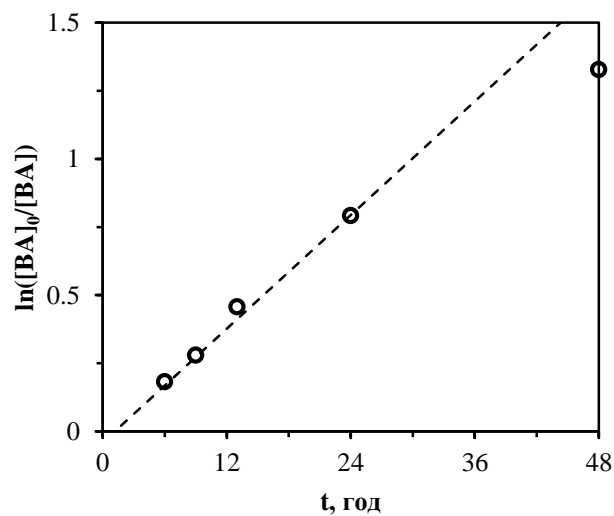


Рис. 3.34. Кінетика полімеризації ВА в присутності сполуки **2.4 f**

В усіх шести випадках молярні маси РВА зростають лінійно в ході реакції. Тим не менше, спостерігається відхилення від теоретичних значень у бік високих молярних мас. У цілому воно може бути пояснене відмінностями в характеристичній в'язкості PSt та РВА при використанні стандартної калібровки за зразками полістирену. Тим не менше, в разі сполук **2.4 a,f** відхилення значно вищі, в зв'язку зі значним внеском побічних реакцій при тривалому часі реакції.

Значення дисперсності поступово знижуються з початку полімеризації, але після досягнення 40 % конверсії мономеру вони знову починають зростати. Найкращі показники отримані у ході полімеризації за участю регуляторів **2.4 c-e** — дисперсність утримувалась на рівні 1,15–1,19 протягом всього часу полімеризації (рис. 3.37–3.39). Проте для трьох інших сполук ситуація дещо складніша (рис. 3.35, 3.36, 3.40). У разі RAFT агенту **2.4 b**, який виявився найменш підходящим для полімеризації акрилатів, дисперсність поступово зростає від 1,25 до 1,44, що напряму пов'язано з деградацією ω -кінцевої групи полімеру, зафіксованою за допомогою ^{31}P ЯМР. Аналогічний феномен проявляється і в разі сполук **2.4 a,f**, правда в дещо меншій мірі, що напряму пов'язано з їх вищою стабільністю.

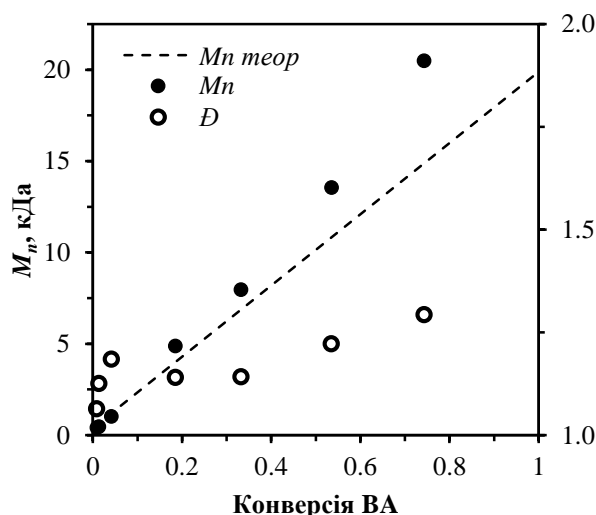


Рис. 3.35. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА зі сполукою **2.4 a**

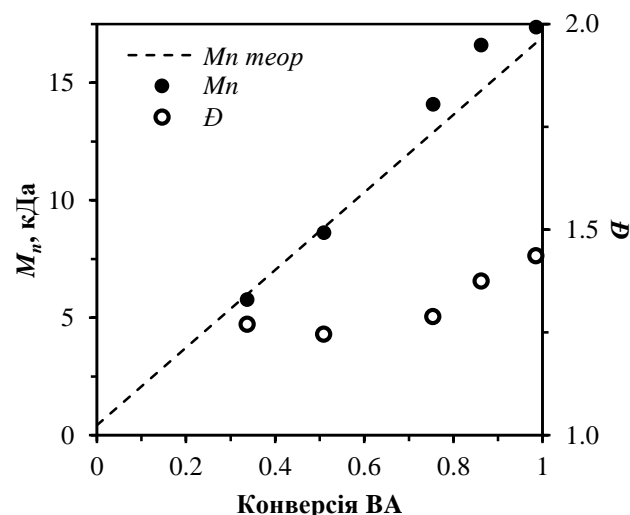


Рис. 3.36. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА зі сполукою **2.4 b**

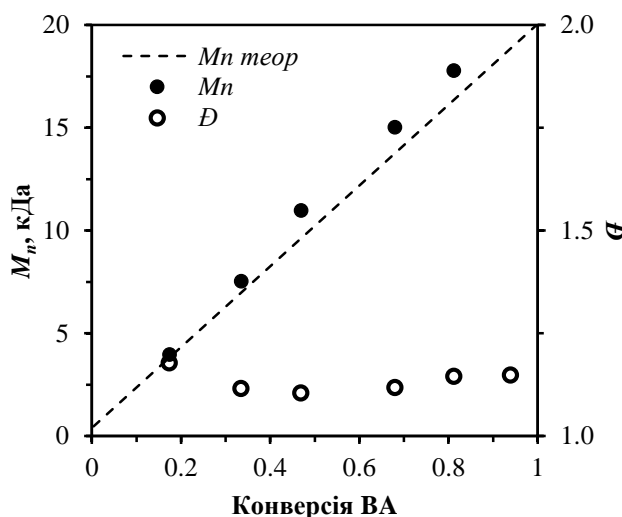


Рис. 3.37. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА зі сполукою **2.4 c**

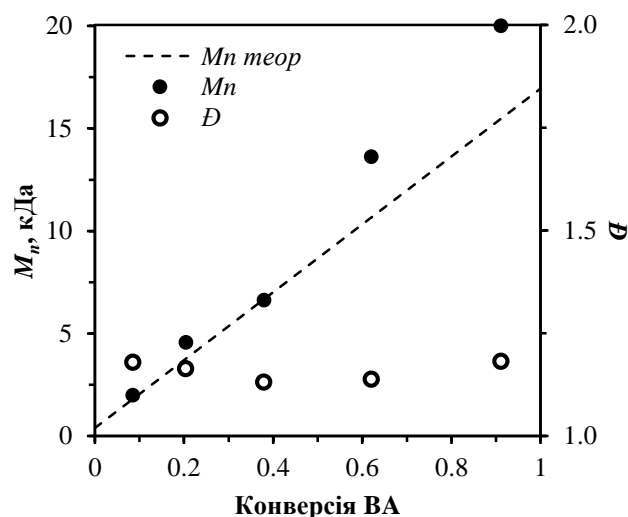


Рис. 3.38. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА зі сполукою **2.4 d**

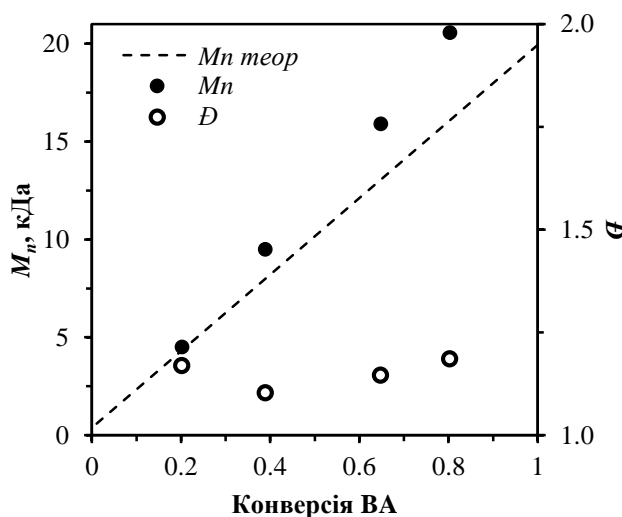


Рис. 3.39. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА зі сполукою **2.4 e**

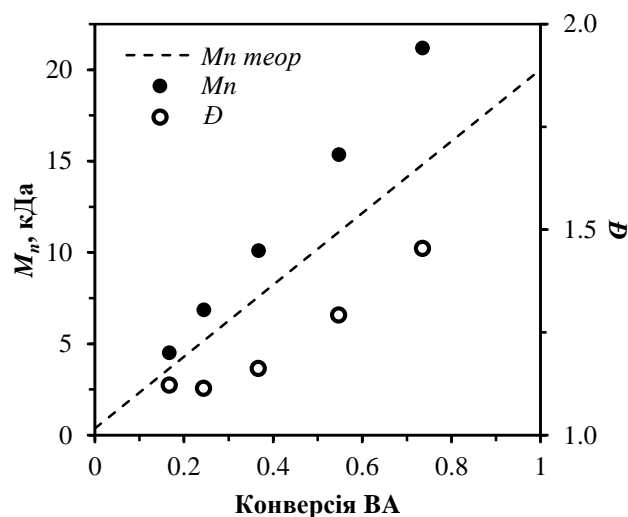


Рис. 3.40. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ВА зі сполукою **2.4 f**

Вищезгадані тенденції в зміні молярних мас та дисперсностей полімерів дуже наочно проявляються на ГПХ хроматограмах наведених на рис. 3.41–3.46. Високий рівень контролю над полімеризацією в разі використання RAFT агентів **2.4 c-e** підтверджується моноmodalним ММР отриманих зразків РВА, вузькістю піків та їх чітким зміщенням у бік вищих молярних мас протягом полімеризації. В той же час, при розгляді хроматограм зразків отриманих, виходячи зі сполук **2.4 a,b,f** вдається виявити ключові особливості перебігу полімеризацій. В першу чергу слід звернути увагу на два піка в області низьких молярних мас на рис. 3.41 — вони відповідають утворенню олігомерів під час ініціалізації. Щойно весь вихідний RAFT агент вичерпано, швидкість реакції

підвищується і піки олігомерів зникають. Після досягнення молярної маси 7,98 кДа з'являється інтенсивне плече, викликане обривом ланцюгової реакції рекомбінацією радикалів. Аналогічна картина спостерігається і в разі використання іншого (дифенілфосфорил)метандитіоату **2.4 f** (рис. 3.46). Хроматограми полімерних зразків отриманих з використанням RAFT агенту **2.4 b** разуче відрізняються від отриманих для попередніх випадків. Після досягнення молярної маси 14,09 кДа починає проявлятися хвіст, який зростає з ростом конверсії та пояснюється незворотною дезактивацією макрорадикалів (рис. 3.42).

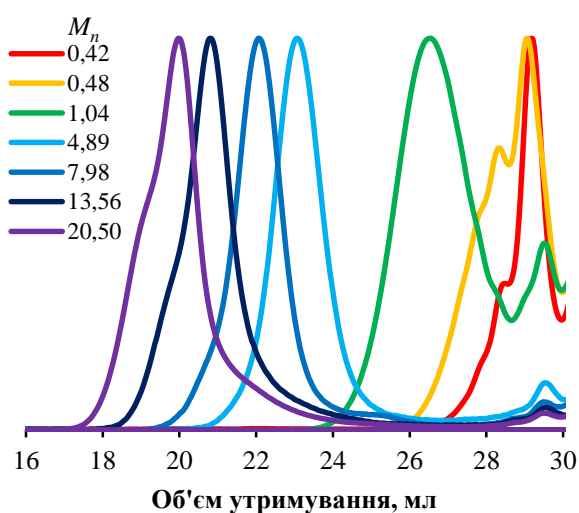


Рис. 3.41. Хроматограми РВА зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 a**

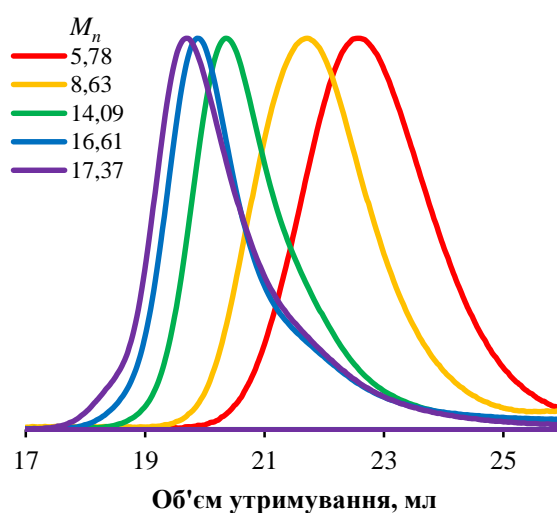


Рис. 3.42. Хроматограми РВА зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 b**

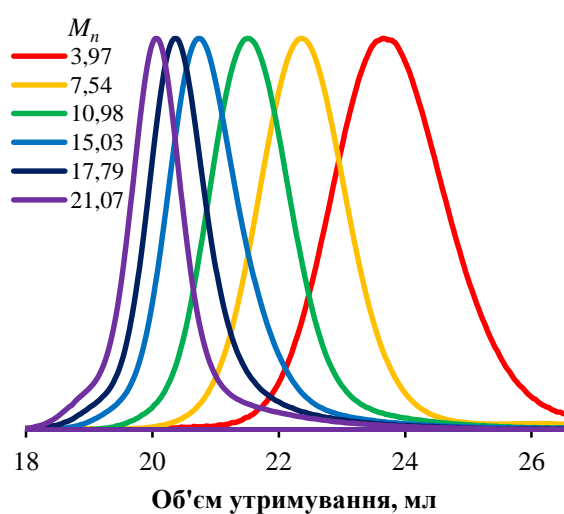


Рис. 3.43. Хроматограми РВА зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 c**

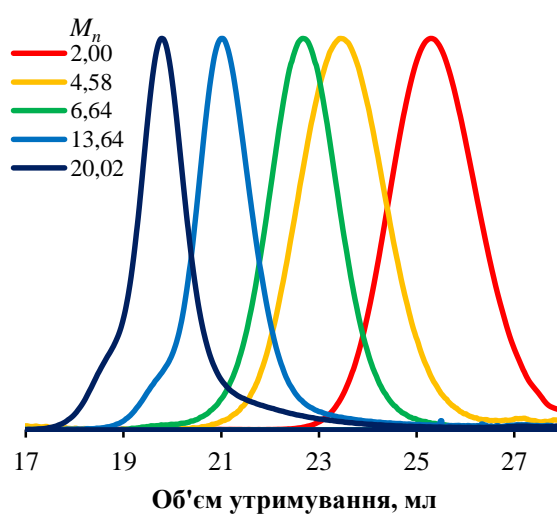


Рис. 3.44. Хроматограми РВА зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 d**

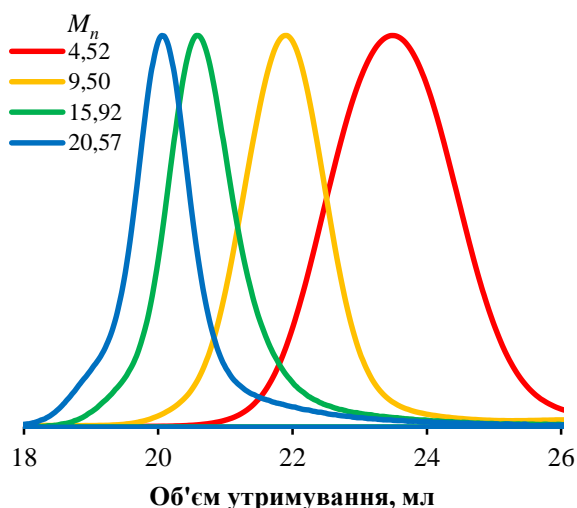


Рис. 3.45. Хроматограми РВА зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 e**

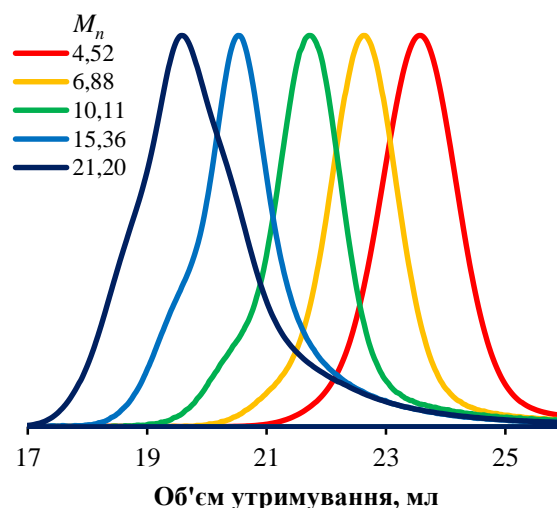


Рис. 3.46. Хроматограми РВА зразків отриманих виходячи зі сполуки **2.4 f**

Незворотні перетворення RAFT агента **2.4 b** у процесі полімеризації винятково чітко проявляються в ^{31}P ЯМР спектрах (рис. 3.47). Хімічний зсув фосфору в складі вихідного регулятора, а також ω -кінцевої групи полімеру має значення близько 15 м.ч. Проте в ході полімеризації, окрім очікуваної зміни вигляду цього піку, спостерігається поява групи нових піків в області 35–40 м.ч. Судячи з їх вигляду, можна стверджувати, що вони відповідають фосфору в складі полімеру, проте наразі ми не можемо висунути конкретних припущень щодо структури цих продуктів. Тим не менше, спектри однозначно вказують на незворотну трансформацію ω -кінцевих груп полімеру з повною дезактивацією, що й проявляється у вигляді вищезгаданих відхилень у контролі полімеризації.

На основі отриманих результатів можна виділити дві системи, які показали найкращі результати для контролю полімеризації як стирену, так і бутилакрилату — сполуки **2.4 c** та **2.4 d**. Слід відзначити, що кожен з цих СТА має як свої переваги, так і недоліки — (дициклогексилфосфорил)метандитіоат **2.4 c** дозволяє досягнути вищої швидкості полімеризації та дещо кращого контролю, проте (ди(піперидин-іл)фосфорил)метандитіоат **2.4 d** виявляється значно дешевшим з точки зору його приготування. Саме тому останній RAFT агент можна порекомендувати для рутинного використання.

^1H та ^{119}Sn ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризацій St та BA наведені в додатках 90–112.

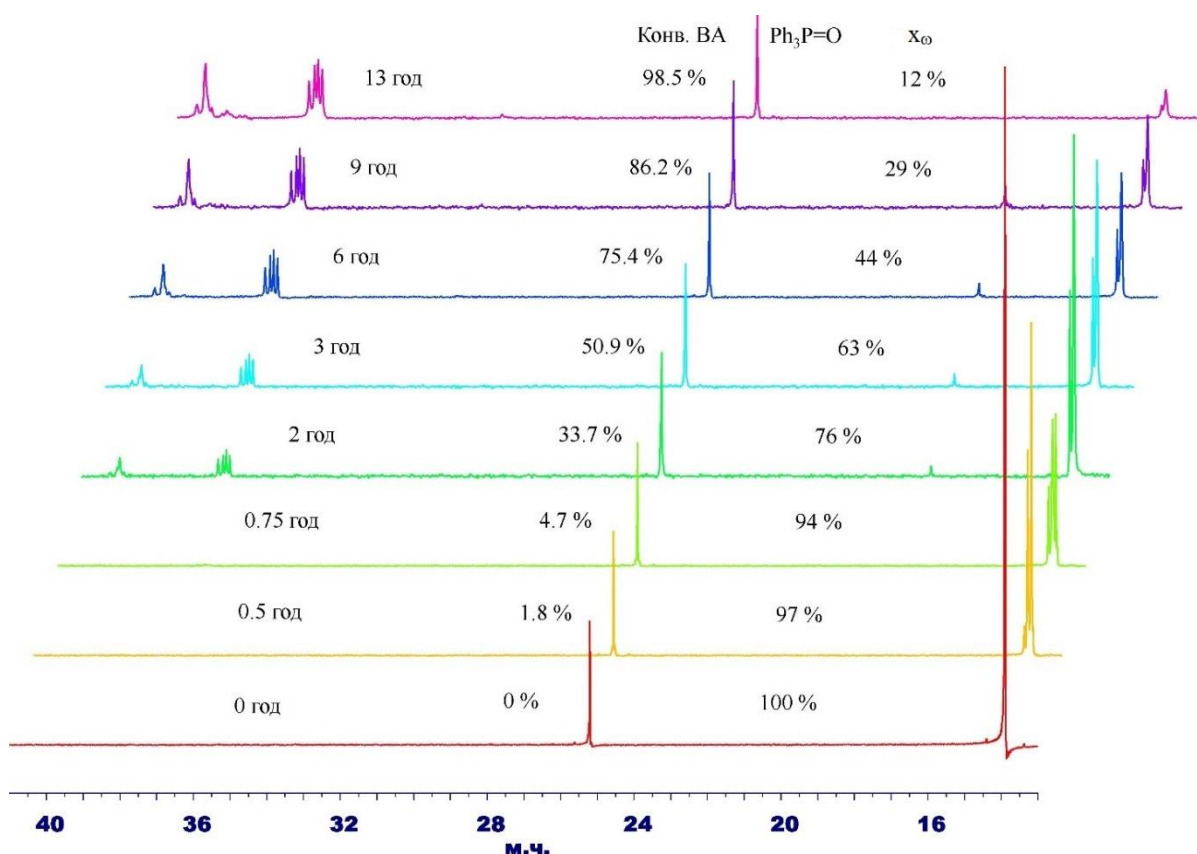


Рис. 3.47. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 b**.

3.1.2.3. Блок-кополімеризація St та ВА в присутності сполуки **2.4 c**

Чи не найважливіше застосування RAFT полімеризації — блок-кополімеризація. Тому ми вирішили випробувати сполуку **2.4 c** в синтезі блок-кополімеру бутилакрилату зі стиреном. Для цього було використано макро-RAFT агент **2.4 c**-РВА отриманий за методикою описаною вище для гомополімеризації ВА. Після очистки переосадженням та аналізу за допомогою ГПХ, було виявлено, що він має середньочислову молярну масу 2,27 кДа та дисперсність 1,25 (таблиця 3.9). Полімеризація стирену в присутності цього макро-RAFT агенту (схема 3.2) була здійснена за методикою описаною в частині 3.1.2 з використанням наступних концентрацій реагентів: $[\text{St}]_0 = 6,22 \text{ M}$; $[\mathbf{2.4 c}\text{-РВА}]_0 = 23,0 \text{ mM}$; $[\text{AIBN}]_0 = 5,1 \text{ mM}$. Характеристики отриманих зразків полімерів систематизовані в таблиці 3.9. Як бачимо, вони дуже слабо відрізняються від отриманих з використанням низькомолекулярного

регулятора **2.4 с**. Константа швидкості полімеризації отримана з кінетичної кривої (рис. 3.48) має значення $5,10 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, що практично співпадає зі значенням отриманим для RAFT агенту **2.4 с**. Середньочислова молярна маса (рис. 3.49) зростає лінійно протягом всього часу полімеризації з ідеальною кореляцією з теоретично передбаченими значеннями. Дисперсність поступово знижується від 1,25 для чистого РВА до 1,13 для кополімеру **2.4 с**-PSt(19 кДа)-*b*-РВА(2 кДа), що вказує на високий рівень контролю.

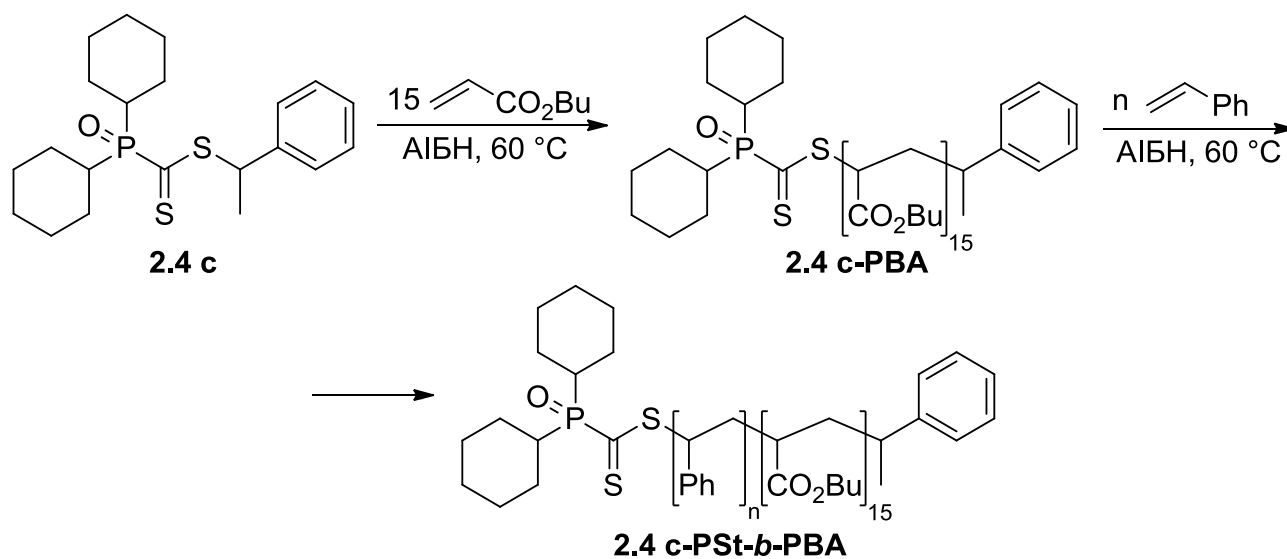


Схема 3.2

Таблиця 3.9

Результати блок-кополімеризації ВА та St

Експеримент	<i>t</i> , год	конв.	x_{ω}	M_n теор, кДа	M_n , кДа	\bar{D}
103	0	0,0 %	100 %	2,27	2,27	1,25
104	1	1,6 %	100 %	2,67	2,85	1,22
105	2	4,1 %	97 %	3,29	3,32	1,19
106	5,5	9,4 %	97 %	4,6	4,44	1,16
107	9,5	19,8 %	97 %	7,18	6,92	1,14
108	15	27,5 %	94 %	9,09	8,69	1,13
109	23	36,8 %	93 %	11,38	10,70	1,15
110	48	54,9 %	93 %	15,88	15,75	1,16
111	110	74,3 %	93 %	20,69	21,04	1,13

Результати ГПХ (рис. 3.50) вказують на мономодальний ММР усіх полімерних зразків з винятково чітким зміщенням піку макро-RAFT агента одразу ж після початку полімеризації. Подібна поведінка вказує на дуже високу частку “живих” ланцюгів у його складі, а також на практично миттєву ініціалізацію регулятора.

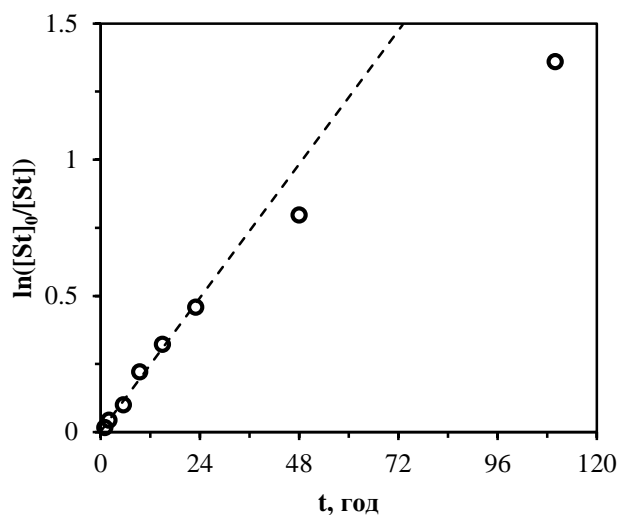
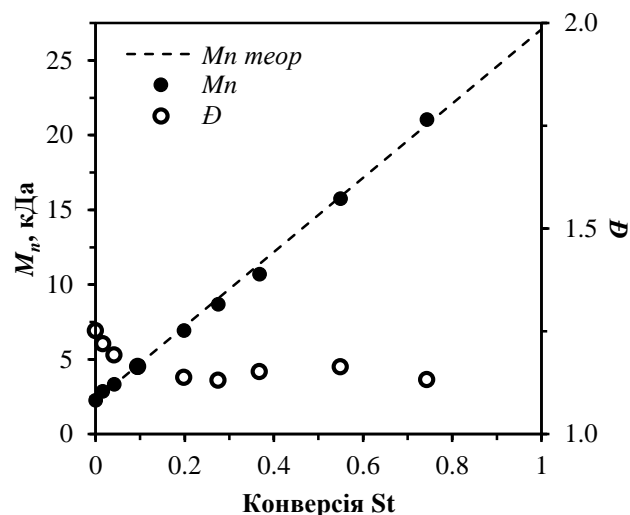
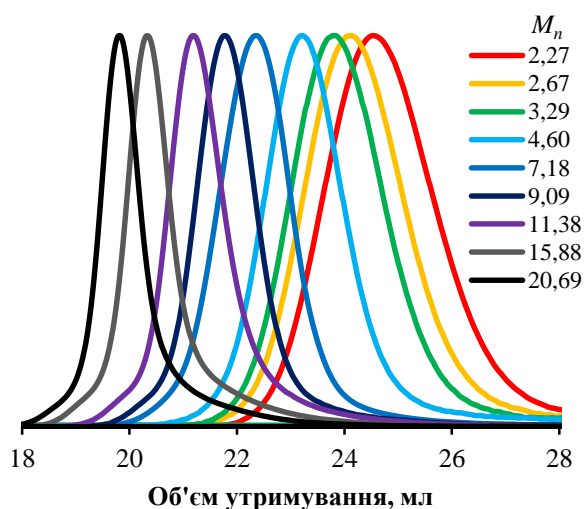


Рис. 3.48. Кінетика

блок-кополімеризації St з **2.4 с-РВА**Рис. 3.49. Еволюція M_n та \bar{D} в ходіблок-кополімеризації St з **2.4 с-РВА**Рис. 3.50. Хроматограми блок-кополімерів **2.4 с-PSt-b-PVA**

На рис. 3.51 наведено суперпозицію ^{31}P ЯМР спектрів RAFT агента **2.4 с**, макро-RAFT агента **2.4 с-РВА(2К)**, а також отриманих блок-кополімерів (еволюція ^1H ЯМР спектрів наводиться в додатку 113). Як ми бачимо, при переході від низькомолекулярного регулятора до гомо-полімеру РВА сигнал фосфору зміщується в слабке поле. Цієї різниці хімічних зсувів цілком достатньо для того, щоб можна було судити про ступінь конверсії вихідного RAFT агента

в ході полімеризації. Із початком кополімеризації, сигнал фосфору зсувається назад у сильне поле, досягаючи значень характерних для сполуки **2.4 с**. Це пов'язано з близькістю структур 1-фенілетильної групи та полістирену. В той час як у зразках отриманих після 1 та 2 год полімеризації все ще спостерігаються залишкові сигнали при 52,5 м.ч., то після 5,5 год вони остаточно зникають, вказуючи на повну конверсію макро-RAFT агенту. Слід звернути увагу і на вигляд сигналів — у той час як сигнал РВА має вигляд чотирьох піків, сигнал PSt виглядає як два розширених піка з різницею хімічних зсувів 0,5 м.ч. Форма піків може служити додатковим критерієм для визначення структури полімеру зв'язаного з фосфорилметандитіоатним ω -кінцевим фрагментом.

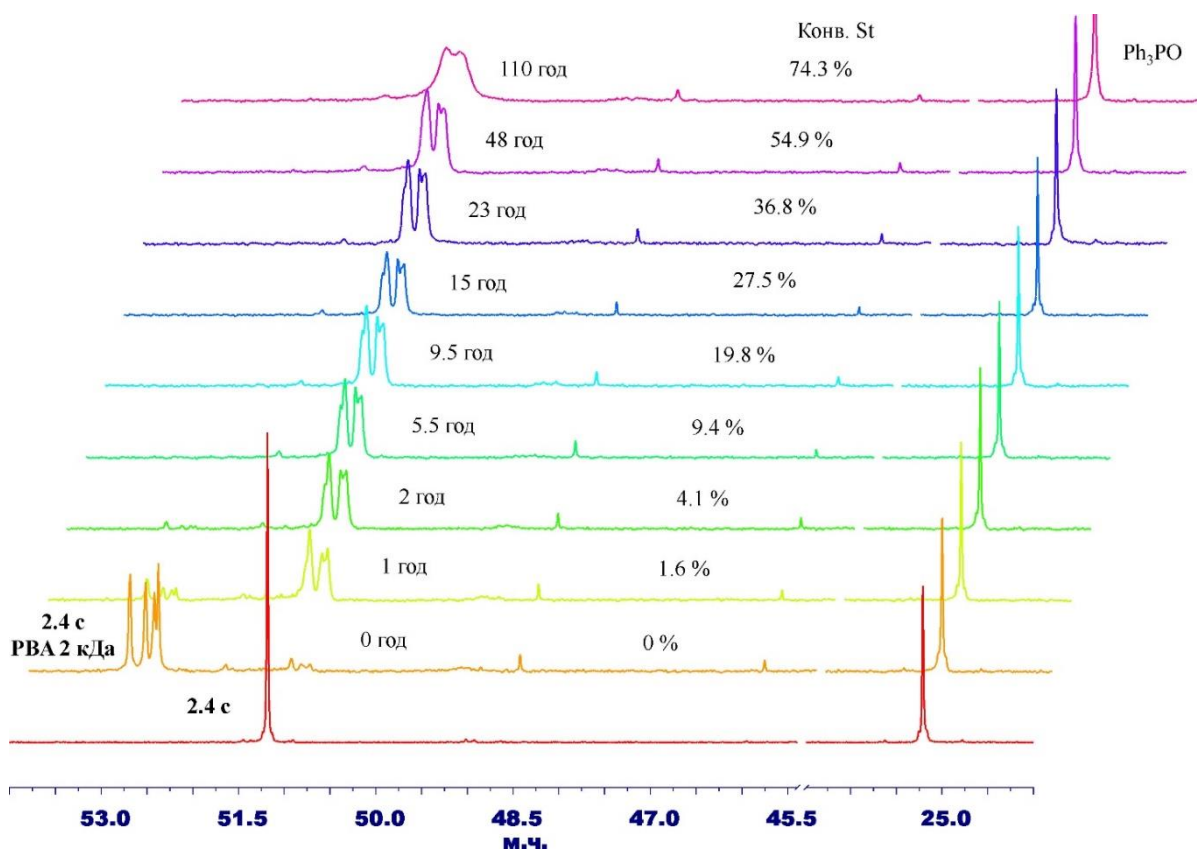
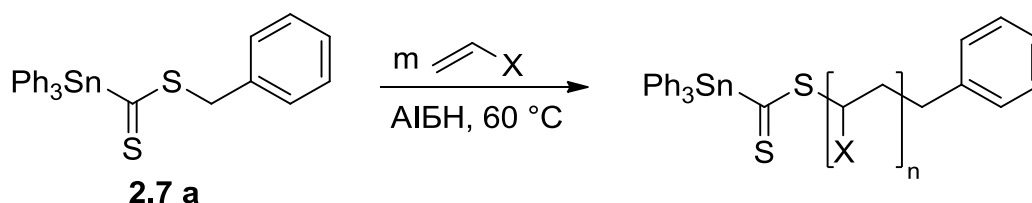


Рис. 3.51. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході блок-кополімеризації St та ВА за допомогою сполуки **2.4 с**.

3.2. Полімеризації за участю трифенілстананкарбодитіоатів

3.2.1. Полімеризації в класичних умовах

Так само як і в випадку з фосфорилметандитіоатами, ми вирішили почати з оцінки меж застосування триарилстананкарбодитіоатів. Для цього було обрано бензилтрифенілстананкарбодитіоат **2.7 а** у зв'язку з його відносною зручністю у використанні та простоті напрацювання грамових кількостей. За його участю було проведено полімеризацію St, МА, DMAА, NIPAM та TOA в запаяних ампулах при 60 °С. В якості ініціатора незмінно використовувався АІБН, а розчинника — толуен для стирену та метилакрилату, і 1,4-діоксан для акриламідів. Вихідні концентрації реагентів наведені в таблиці 3.10. Варто зауважити, що в наведеній серії випробувань для кожного мономеру готувалися лише чотири ампули, чого було цілком достатньо для оцінки якості контролю над полімеризацією. Узагальнена схема реакції за участю регулятора **2.7 а** наводиться на схемі 3.3. Результати полімеризацій наводяться в таблиці 3.11.



Таблиця 3.10

Концентрації реагентів для полімеризацій 112–131

Експерименти	112–115	116–119	120–123	124–127	128–132	133–136
Мономер (M)	St	МА	DMAА	NIPAM	TOA	TOA
[M] ₀ , M	6,33	2,48	5,31	10,04	2,12	1,26
[2.7 а] ₀ , M	0,0340	0,0106	0,0270	0,0681	0,0200	0,0079*
[АІБН] ₀ , M	0,0064	0,0028	0,0054	0,0138	0,0020	0,0007

* концентрація макро-RAFT агенту **2.7 а**-PТOА(7.7кДа) — див. експеримент 132

Результати отримані в ході полімеризацій 112–131.

Експеримент	t , год	конв.	M_n теор, кДа	M_n , кДа	\bar{D}
112	14	20 %	4,39	9,44	1,28
113	24	34 %	7,11	21,71	1,40
114	50	55 %	11,18	40,07	1,63
115	100	78 %	15,64	74,46	2,49
116	1,5	18 %	4,14	4,76	1,21
117	3	48 %	10,15	11,84	1,21
118	6	70 %	14,54	17,29	1,36
119	14	90 %	18,56	20,21	1,56
120	1	23 %	4,95	7,29	1,07
121	1,42	48 %	9,88	17,14	1,11
122	1,75	83 %	16,72	35,79	1,13
123	2,5	92 %	18,55	43,22	1,08
124	2	28 %	5,17	4,60	1,02
125	3	68 %	11,85	13,97	1,05
126	4	77 %	13,37	14,40	1,06
127	5	88 %	15,25	17,77	1,09
128	3,5	9 %	2,27	3,11	1,28
129	5,5	53 %	10,86	10,16	1,10
130	6,25	73 %	14,79	14,64	1,12
131	7	89 %	17,91	17,80	1,10
132	0	0 %	7,77	7,77	1,09
133	3	21 %	13,95	14,19	1,49
134	6	39 %	19,22	20,69	1,48
135	9	58 %	24,55	25,42	1,41
136	13	80 %	31,08	33,39	1,35

Полімеризація стирену (експерименти 112–115) продемонструвала незадовільний ступінь контролю, що узгоджується з даними щодо термічної стабільності триарилстананкарбодитіоатів. Середньочислова молярна маса полістирену зростає лінійно в ході полімеризації, проте її значення сильно перевищують теоретично розраховані (рис. 3.52). Дисперсність також зростає протягом полімеризації від 1,28 до 2,49, що підтверджує втрату контролю з часом. ГПХ (рис. 3.53) демонструє бімодальний ММР утворених полімерних зразків із відношенням молярних мас двох піків близько 2:1, а також утворення “хвостів” вже після 40 % конверсії.

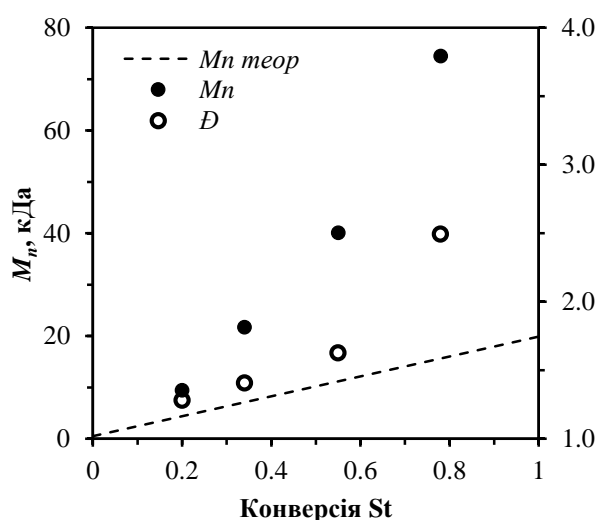


Рис. 3.52. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.7 а**

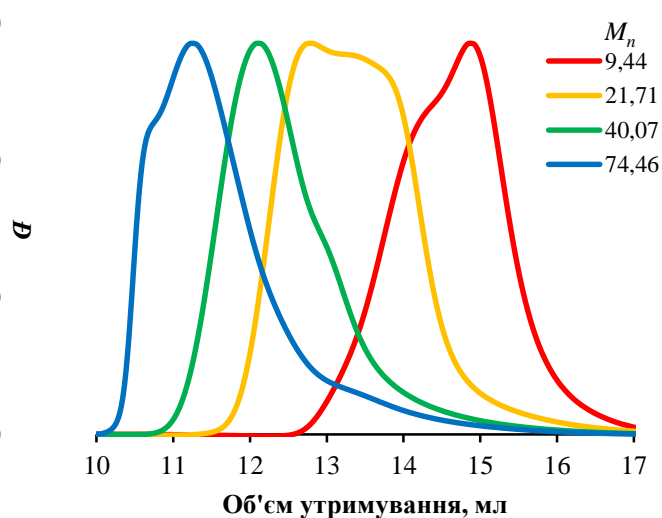


Рис. 3.53. Суперпозиція хроматограм PSt зразків (експ. 112–115)

У порівнянні з цим полімеризація метилакрилату (експерименти 116–119) показала куди кращі результати. Молярна маса утворених полімерних зразків зростає лінійно в ході полімеризації, причому її значення дуже близькі до теоретично розрахованих (рис. 3.54). Дисперсність тримається на низькому рівні до 50 % конверсії мономеру і потім поступово зростає, досягаючи значення 1,56 в кінці полімеризації. Це супроводжується появою “плеча” на ГПХ хроматограмах відповідних полімерних зразків (рис. 3.55). Як було згадано вище, воно може бути пояснене обривом ланцюга рекомбінацією.

Використання більш реакційноздатного метилакрилату дозволяє отримати кращі результати за рахунок меншого часу полімеризації (14 год для МА в

порівнянні з 100 год для St). На основі цього факту ми вирішили в подальшому зосередитись на акриламидах, які мають ще вищу швидкість полімеризації.

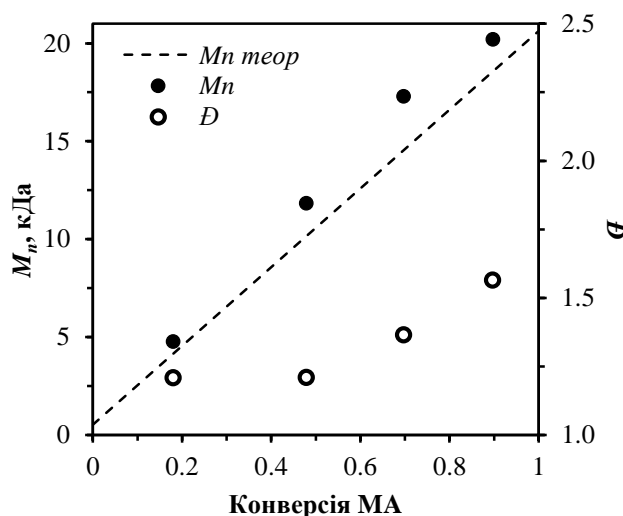


Рис. 3.54. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації МА зі сполукою **2.7 а**

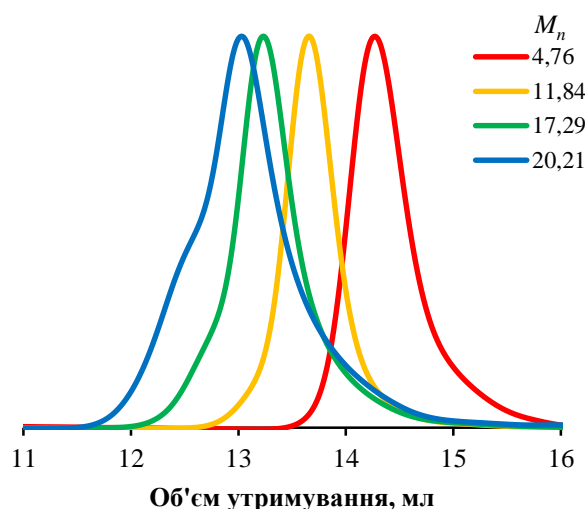


Рис. 3.55. Суперпозиція хроматограм РМА зразків (експ. 116–119)

Полімеризація *N,N*-диметилакриламід (експерименти 120–123) тривала всього 2,5 год. Незважаючи на низькі значення дисперсностей отриманих полімерних зразків, контроль над молярною масою виявився незадовільним (рис. 3.56) — хоч вона й зростає лінійно в ході полімеризації, але її значення значно перевищують теоретично передбачені. В ГПХ хроматограмах також спостерігається “плече” в області високих молярних мас (рис. 3.57). Подібне відхилення виявилось несподіваним і викликане полярністю мономеру, яка може служити рушійною силою для гідролізу ω -кінцевої групи полімеру.

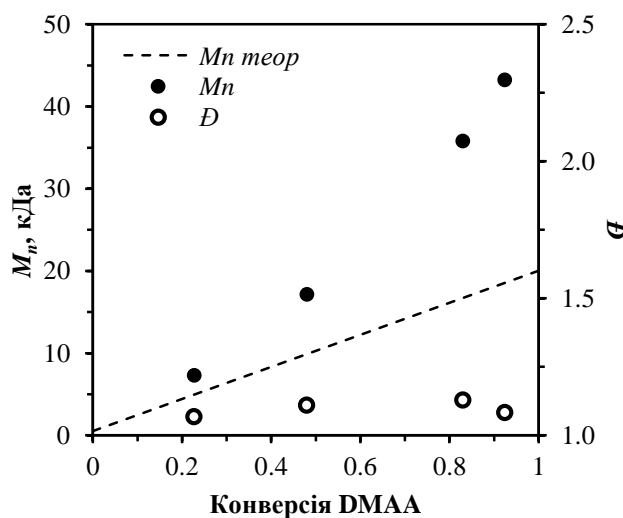


Рис. 3.56. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації DMAA з **2.7 а**

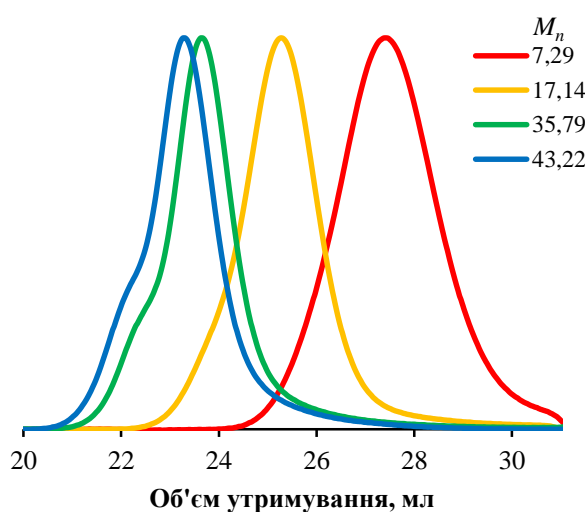


Рис. 3.57. Суперпозиція хроматограм PDMAA зразків (експ. 120–123)

Набагато краще виглядають результати полімеризації NIPAM (експерименти 124–127). Молярна маса полімерних зразків зростає лінійно в ході полімеризації, причому її значення дуже близькі до теоретично розрахованих (рис. 3.58). Значення дисперсності утворених полімерних зразків залишаються нижчими ніж 1,10 при всіх значеннях конверсії мономеру, що підтверджує високий ступінь контролю. ГПХ хроматограми (рис. 3.59) наближаються до ідеальної форми, проте в разі вищих часів реакції також проявляється “плече” в області високих молярних мас.

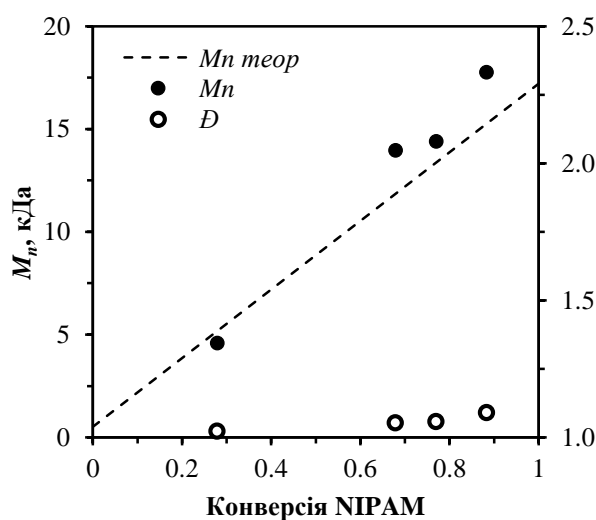


Рис. 3.58. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації NIPAM з 2.7 а

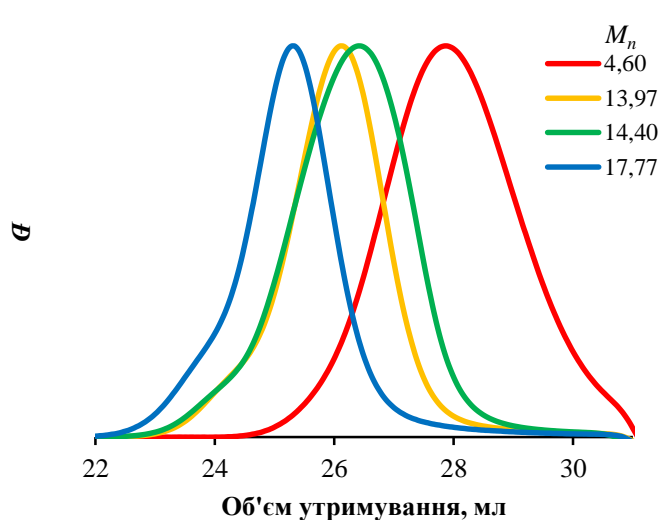


Рис. 3.59. Суперпозиція хроматограм PNIPAM зразків (експ. 124–127)

У разі полімеризації гідрофобного ТОА (експерименти 128–136) було отримано найкращі результати. При цьому спостерігається тривалий період ініціалізації RAFT агенту — полімеризація починається лише через 3 год після початку нагрівання. При цьому молярна маса зростає лінійно з ідеальною кореляцією між практично отриманими та теоретично розрахованими значеннями (рис. 3.60). Дисперсність поступово знижується в ході реакції від 1,28 до 1,10. Все це підтверджується виглядом ГПХ хроматограм отриманих полімерних зразків, які демонструють ідеальний мономодальний ММР без жодних відхилень (рис. 3.61).

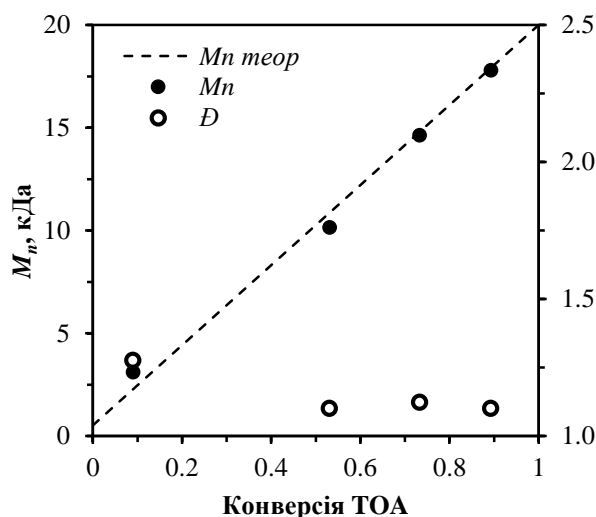


Рис. 3.60. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації ТОА зі сполукою **2.7 а**

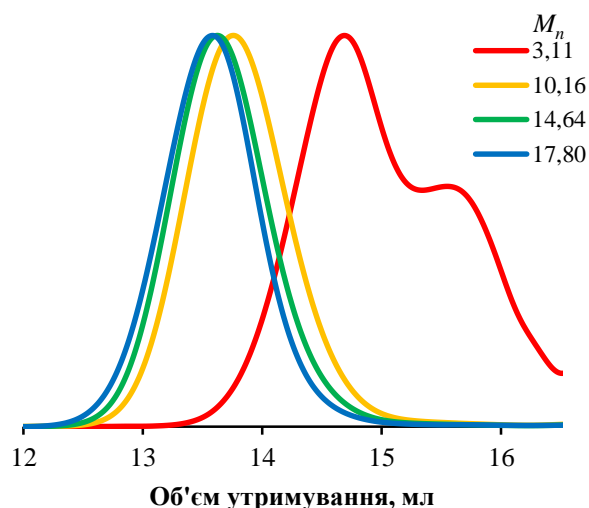


Рис. 3.61. Суперпозиція хроматограм РТОА зразків (експ. 128–131)

Особливу увагу слід приділити експериментам 132–136. Вони присвячені подовженню ланцюга полімеру. Для цього був синтезований макро-RAFT агент **2.7 а**-РТОА, який був очищений переосадженням з етанолу і використаний як регулятор для полімеризацій 133–136 (схема 3.4).

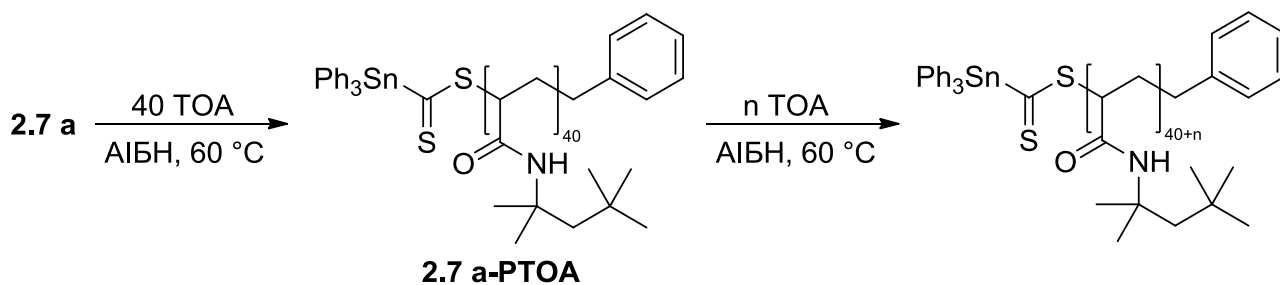


Схема 3.4

Основне призначення цього експерименту — підтвердження можливості подовження ланцюга отриманого полімеру. При цьому не було виявлено жодних ознак інгібування, що цілком природньо для використання макро-RAFT агенту. Молярна маса зростає лінійно, з хорошою кореляцією між теорією та практикою (рис. 3.62). Дисперсність дещо підвищується на початку полімеризації, проте потім вона поступово знижується від 1,49 до 1,35. Все це підтверджується виглядом ГПХ хроматограм (рис. 3.63), які демонструють моноmodalний ММР із чітким зміщенням піків в область вищих молярних мас. Це демонструє “живу” природу полімерних ланцюгів і можливість їх подовження в будь-який момент.

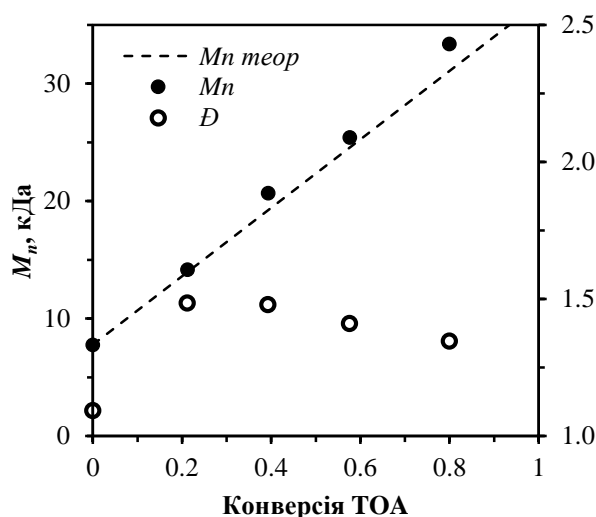


Рис. 3.62. Еволюція M_n та \bar{D} в ході подовження ланцюга РТОО

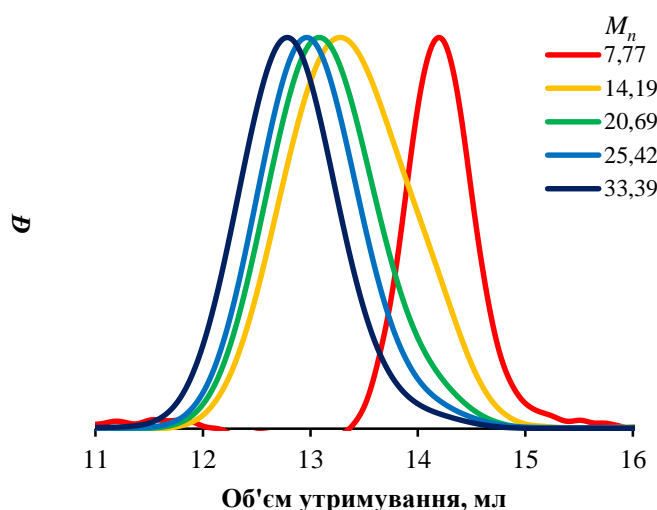


Рис. 3.63. Суперпозиція хроматограм РТОО зразків (експ. 132–136)

Таким чином, як і було передбачено, трифенілстананкарбодитіоати здатні контролювати RAFT полімеризацію, проте з рядом обмежень через їх низьку термічну стабільність. Тим не менше вони цілком прийнятні для контрольованої полімеризації високореакційноздатних мономерів, таких як акрилати та акриламід.

3.2.2. Полімеризації з варіацією температури

Опираючись на вищеописані результати полімеризаційних випробувань, а також інформацію щодо термічної стабільності триарилстананкарбодитіоатів, ми вирішили провести ряд полімеризацій із варіацією температурних умов. Було проведено полімеризацію метилакрилату в присутності (1-фенілетил)трифенілстананкарбодитіоату **2.7 b** у толуені при 50, 60 та 70 °С. Концентрації вихідних речовин для всіх трьох серій випробувань наводяться в таблиці 3.12. У той час як концентрації мономеру та RAFT агенту практично ідентичні в усіх трьох випадках, концентрацію АІБН довелось підлаштовувати під конкретну температуру і, відповідно, швидкість розкладу. Таким чином, забезпечувались однакові швидкості ініціювання та концентрації радикальних центрів протягом полімеризації при трьох різних температурах.

Концентрації реагентів для полімеризацій 137–148

Експерименти	137–140	141–144	145–148
Температура, °С	50	60	70
[МА] ₀ , М	2,44	2,48	2,44
[2.7 b] ₀ , М	0,0108	0,0107	0,0108
[АІВН] ₀ , М	0,0162	0,0028	0,0012

Результати випробувань, а також характеристики отриманих полімерних зразків систематизовані в таблиці 3.13, а також на рис. 3.64–3.69. У цілому швидкості полімеризації при 50 та 60 °С практично однакові, тоді як при 70 °С вона вдвічі вища.

Таблиця 3.13

Результати отримані в ході полімеризацій 137–148.

Експеримент	<i>t</i> , год	конв.	$M_{n теор}$, кДа	M_n , кДа	Đ
137	3	49 %	10,00	13,74	1,14
138	6	74 %	14,89	19,70	1,26
139	13	89 %	17,97	20,12	1,48
140	18	93 %	18,70	21,25	1,54
141	1,5	1 %	0,79	3,36	1,95
142	3	42 %	8,81	11,35	1,13
143	6	70 %	14,37	18,05	1,29
144	14	90 %	18,36	21,37	1,55
145	1,5	48 %	9,89	15,42	1,22
146	3	71 %	14,30	22,79	1,42
147	6	85 %	17,01	30,22	1,84
148	8	88 %	17,63	28,21	1,88

Контроль над молярною масою та дисперсністю полімерів практично однаковий при 50 та 60 °С (рис. 3.64–3.65): молярна маса зростає лінійно в ході

полімеризації з хорошою кореляцією з теоретично розрахованими значеннями. Дисперсність поступово зростає в ході реакції, досягаючи максимального значення близько 1,5 в її кінці. Суттєвіші відмінності проявляються у ГПХ хроматограмах полімерних зразків: інтенсивність “плеча” при високих конверсіях мономеру зростає з температурою, що свідчить про збільшення внеску обриву ланцюга рекомбінацією (рис. 3.66–3.67).

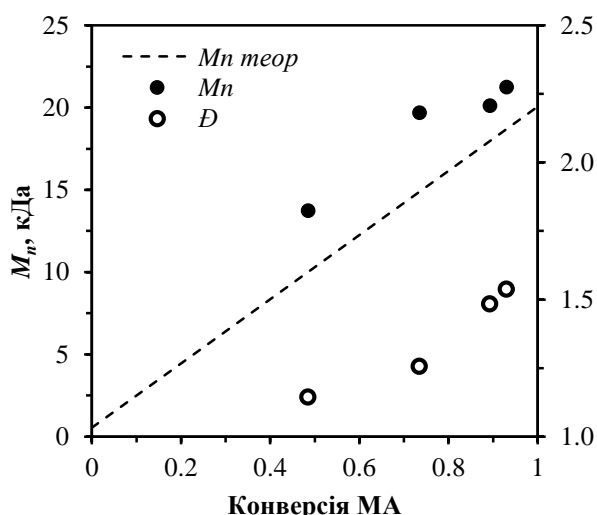


Рис. 3.64. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації МА з **2.7 б** при 50 °С

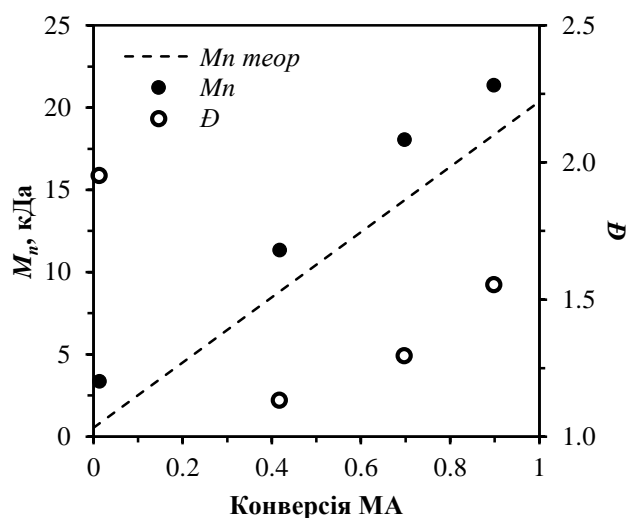


Рис. 3.65. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації МА з **2.7 б** при 60 °С

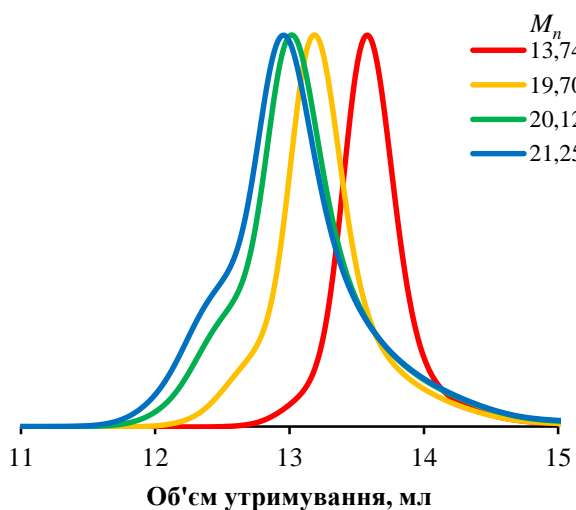


Рис. 3.66. Суперпозиція хроматограм РМА зразків отриманих при 50 °С

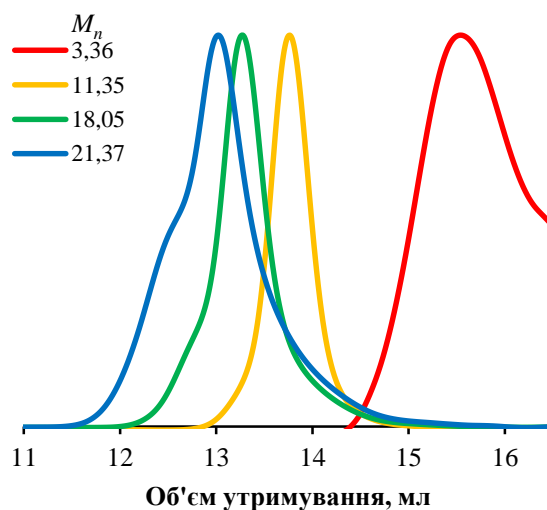


Рис. 3.67. Суперпозиція хроматограм РМА зразків отриманих при 60 °С

Подальше підвищення температури на десять градусів приводить до втрати контролю над молярною масою, а також збільшення дисперсності утворених полімерів (рис. 3.68). Усе це супроводжується значним розширенням піків у ГПХ хроматограмах (рис. 3.69).

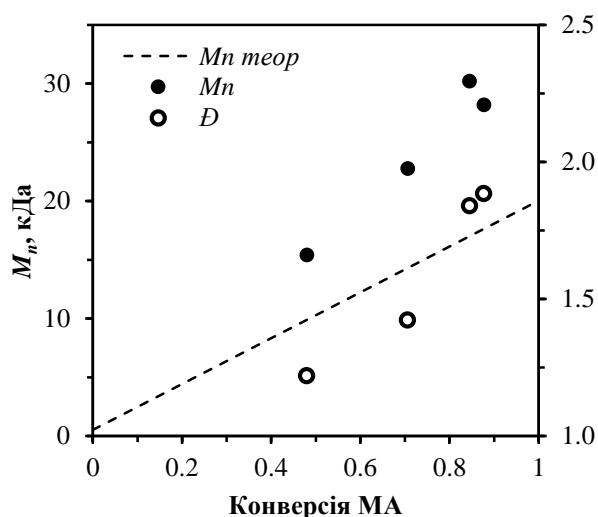


Рис. 3.68. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації МА з **2.7 b** при 70 °С

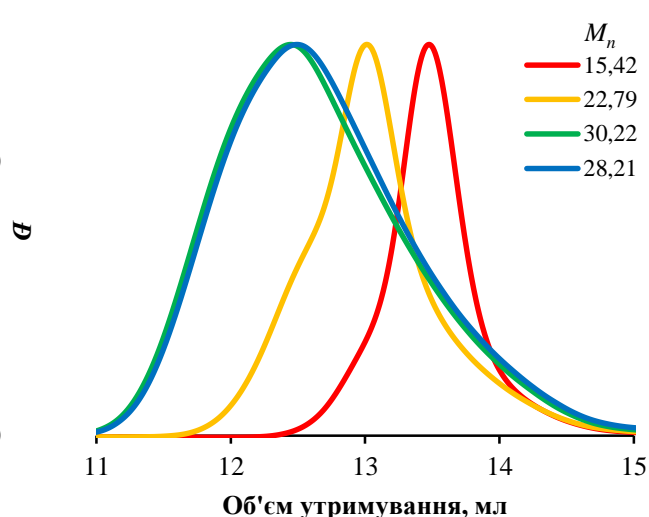


Рис. 3.69. Суперпозиція хроматограм РМА зразків отриманих при 70 °С

Отримані результати підтверджують вищезгадане припущення про негативний вплив підвищення температури на ступінь контролю над радикальною полімеризацією за участю алкілтриарилстананкарбодитіоатів.

3.2.3. Полімеризації з напів-онлайн ^1H та ^{119}Sn ЯМР моніторингом

Як було сказано вище, введення атома стануму до молекули RAFT агенту відкриває перспективи використання ^{119}Sn ЯМР для моніторингу процесу полімеризації. Ми вирішили провести експеримент аналогічний до описаного вище для фосфорилметандитіоатів. Для цієї мети ми провели гомополімеризації МА та St в присутності RAFT агенту **2.7 a** (експерименти 149–162). В якості розчинника було використано дейтерованій бензен, а концентрації реагентів (таблиця 3.14) були адаптовані до низької концентрації ядер ^{119}Sn задля забезпечення хорошої якості ЯМР спектрів. Експеримент був оформлений аналогічно до описаного в частині 3.1.2, а саме: проведення полімеризації в ЯМР ампулах, з записом ^1H та $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрів та аналізом реакційних сумішей за допомогою ГПХ. Отримані $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри наведені в додатках 114 та 115. Результати полімеризацій, а також характеристики отриманих полімерів систематизовані в таблиці 3.15 та на рис. 3.70–3.75.

Концентрації реагентів для полімеризацій 149–162

Експерименти	149–155	156–162
Мономер (М)	St	МА
$[M]_0, M$	6,89	8,35
$[2.7 a]_0, M$	0,1003	0,0878
$[AIBN]_0, M$	0,0102	0,0103

Кінетичні криві в напівлогарифмічних координатах для полімеризації обох мономерів наведені на рис. 3.70–3.71. У випадку стирену крива відхиляється в бік скорочення кількості радикальних центрів, тоді як для метилакрилату навпаки спостерігається збільшення їх кількості.

Таблиця 3.15

Результати отримані в ході полімеризацій 149–162.

Експеримент	$t, \text{ год}$	конв.	$M_{n \text{ теор}}, \text{ кДа}$	$M_n, \text{ кДа}$	\bar{D}
149	4	4,4 %	1,08	1,02	1,32
150	6	7,9 %	1,37	1,35	1,35
151	8	11,3 %	1,57	1,55	1,37
152	15	24,0 %	2,38	2,24	1,40
153	24	34,8 %	3,14	3,68	1,44
154	39	51,5 %	4,22	5,64	1,39
155	54	60,0 %	4,81	7,15	1,38
156	1,5	6,0 %	1,26	0,95	1,27
157	2	11,1 %	1,57	1,31	1,32
158	3	23,1 %	2,44	2,78	1,42
159	3,5	29,4 %	2,95	3,50	1,42
160	4	42,8 %	4,04	4,29	1,29
161	6	63,0 %	5,67	5,71	1,38
162	8	77,5 %	6,86	8,88	1,38

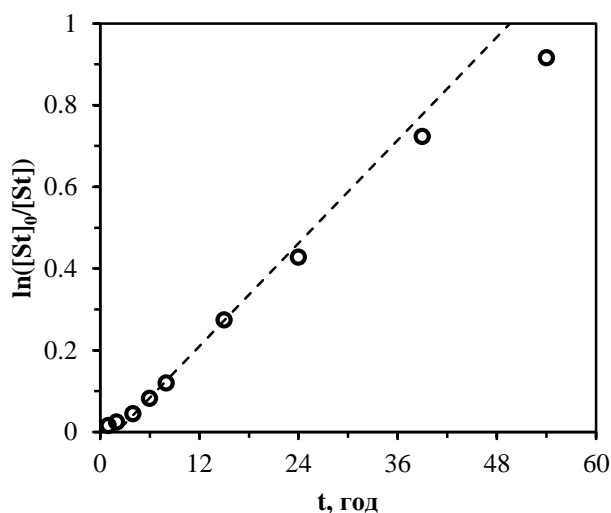


Рис. 3.70. Кінетика полімеризації St в присутності сполуки **2.7 а**

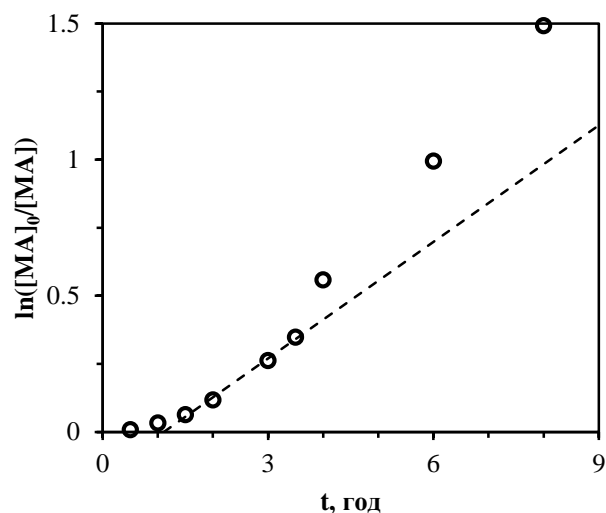


Рис. 3.71. Кінетика полімеризації МА в присутності сполуки **2.7 а**

При полімеризації стирену контроль над молярною масою зберігається лише до 24 % конверсії, потім вона починає відхилятися від теорії в бік збільшення (рис. 3.72). Тим не менше дисперсність залишається нижчою 1,5 до кінця полімеризації. Контроль над полімеризацією метилакрилату зберігається до 63 % конверсії мономеру (рис. 3.73), в цьому випадку дисперсність також залишається відносно високою — близько 1,4.

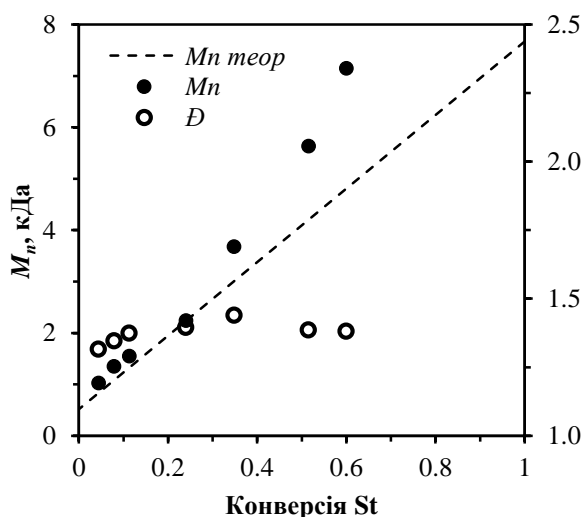


Рис. 3.72. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації St зі сполукою **2.7 а**

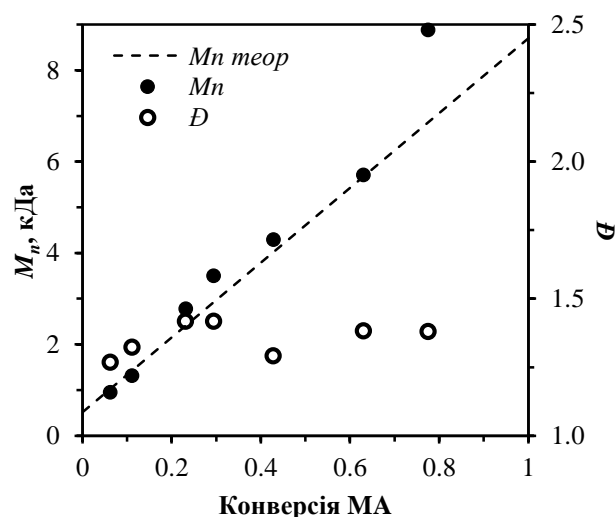


Рис. 3.73. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації МА зі сполукою **2.7 а**

ГПХ хроматограми зразків полістирену (рис. 3.74) мають симетричний профіль лише на початку реакції. В подальшому вони починають розширюватись, демонструючи відхилення від класичного механізму RAFT полімеризації. Зразки РМА демонструють моноmodalний ММР до 63 %

конверсії мономеру з подальшою появою “плеча” в області вищих молярних мас, як показано на рис. 3.75.

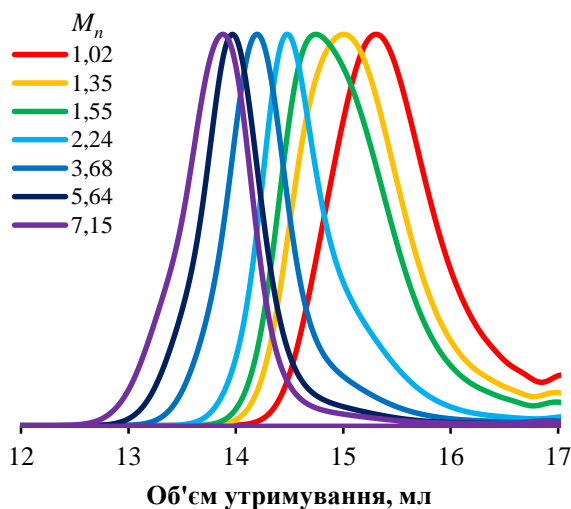


Рис. 3.74. Суперпозиція хроматограм PSt зразків (експ. 149–155)

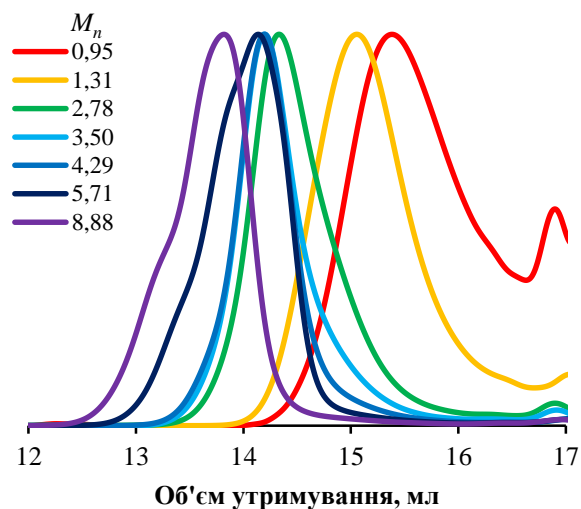


Рис. 3.75. Суперпозиція хроматограм PMA зразків (експ. 156–162)

На рис. 3.76 наводиться суперпозиція ^{119}Sn ЯМР спектрів вихідного RAFT агенту **2.7 а**, реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації стирену та метилакрилату, а також двох модельних сполук: **2.7 б** для PSt і **2.7 е** для PMA (детальні еволюції ^{119}Sn ЯМР спектрів наведені в додатках 114 та 115). Вони демонструють поступове вичерпання вихідного регулятора з поступовим зменшенням інтенсивності його сигналу з хімічним зсувом при $-191,0$ м.ч. та одночасною появою груп сигналів в області $-184..-185$ м.ч. для PMA (показано червоним) та $-193..-195$ м.ч. для PSt (показано синім). Форма сигналів аналогічна виявленій у ^{31}P ЯМР спектрах PSt та PMA отриманих виходячи зі сполук **2.4 а-f** і пояснюється атактичністю полімерного ланцюга. Хімічні зсуви PMA та PSt зміщені в бік відповідних модельних сполук у порівнянні з вихідним RAFT агентом. До того ж на початкових стадіях полімеризації метилакрилату в ^{119}Sn ЯМР вдається виокремити пік із хімічним зсувом -186 м.ч., який швидше за все належить моноаддукту зі структурою дуже близькою до сполуки **2.7 е**.

Ці спектри також демонструють утворення додаткових піків у ході обох полімеризацій. Так, утворення біс(трифенілстаніл)сульфіду підтверджується появою вузького синглету з хімічним зсувом близько -53 м.ч. У спектрах PSt спостерігається ще один додатковий пік з хімічним зсувом $-82,9$ м.ч.

Інтенсивність цього сигналу зростає в ході полімеризації синхронно з втратою контролю над молярною масою. Вигляд цього піку дозволяє висунути припущення щодо утворення низькомолекулярного продукту деградації ω -кінцевої групи. До того ж зафіксований хімічний зсув дуже близький до описаного для біс(трифенілстаніл)оксиду $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$, а саме $-83,1$ м.ч. [152]. Таким чином, деградація триарилстананкарбодитіоатів набуває суттєвого значення в разі довготривалих полімеризацій при 60°C .

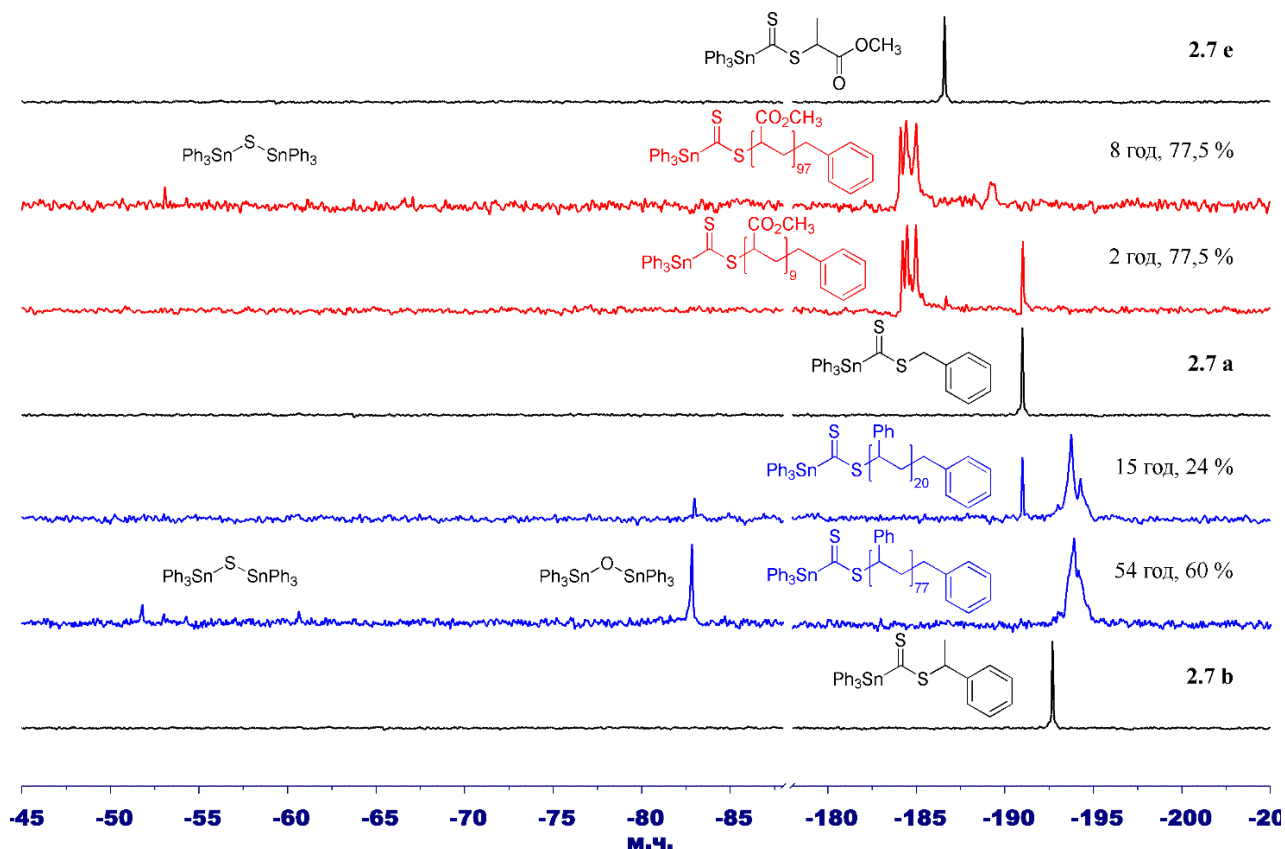


Рис. 3.76. Суперпозиція $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрів RAFT агентів **2.7 a,b,e** та реакційних сумішей отриманих протягом полімеризації MA та St

3.2.4. Полімеризації за участю продуктів термічного розкладу

Виходячи з можливості утворення триарилстанілсульфідів внаслідок термічного розкладу триарилстананкарбодитіоатів під час полімеризації, ми вирішили перевірити їхнє відношення до радикальної полімеризації. Для цього було проведено дві серії випробувань у класичних умовах RAFT полімеризації з концентраціями вихідних сполук наведеними в таблиці 3.16.

Концентрації реагентів для полімеризацій 163–172

Експерименти	163–167	168–172
СТА	2.13	2.14
$[MA]_0, M$	2,44	2,44
$[СТА]_0, M$	0,0108	0,0109
$[AIBN]_0, M$	0,0022	0,0022

Результати полімеризацій, а також характеристики отриманих сполук наведені в таблиці 3.17. Швидкість обох полімеризацій значно менша, аніж у випадку повністю неконтрольованої полімеризації, що вказує на реакційну здатність сполук **2.13** та **2.14** як агентів передачі ланцюга.

Таблиця 3.17

Результати отримані в ході полімеризацій 163–172

Експеримент	$t, \text{ год}$	конв.	$M_n, \text{ кДа}$	\bar{D}
163	1	22,1 %	94,92	2,29
164	2	41,6 %	87,78	2,12
165	4	61,6 %	70,63	2,25
166	6	69,4 %	59,97	2,44
167	12	88,4 %	48,68	2,74
168	1	24,4 %	110,20	2,18
169	2	43,1 %	94,90	2,20
170	4	64,7 %	72,28	2,41
171	9	84,5 %	51,70	2,68
172	16	93,0 %	40,77	3,09

Молярна маса полімеру (рис. 3.77–3.78) в обох випадках лінійно зменшується з ростом конверсії мономеру, що вказує на механізм незворотної передачі ланцюга [153]. Тим не менше, високі значення дисперсності вказують на низьку ефективність цих сполук в ролі СТА.

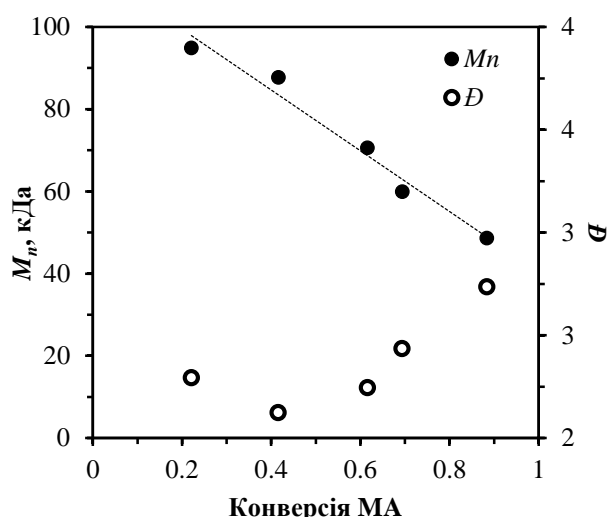


Рис. 3.77. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації МА в присутності **2.13**

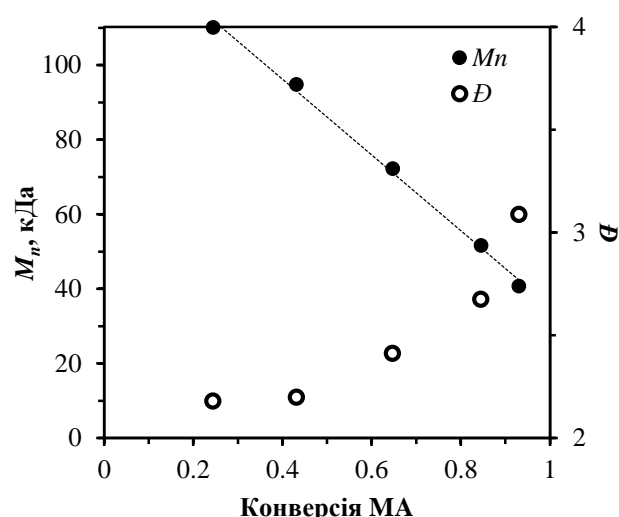


Рис. 3.78. Еволюція M_n та \bar{D} в ході полімеризації МА в присутності **2.14**

На користь механізму полімеризації з незворотною передачею ланцюга свідчить і ГПХ утворених полімерних зразків (рис. 3.79–3.80) — мертві полімерні ланцюги з високою молярною масою, які утворюються на початку полімеризації, залишаються мертвими до кінця всього процесу.

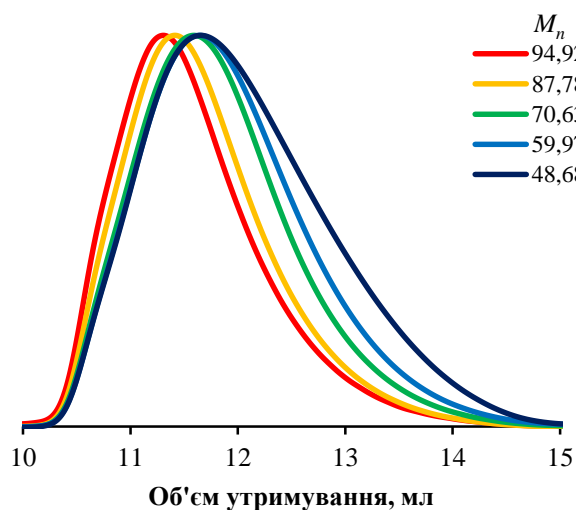


Рис. 3.79. Суперпозиція хроматограм РМА зразків (експ. 163–167)

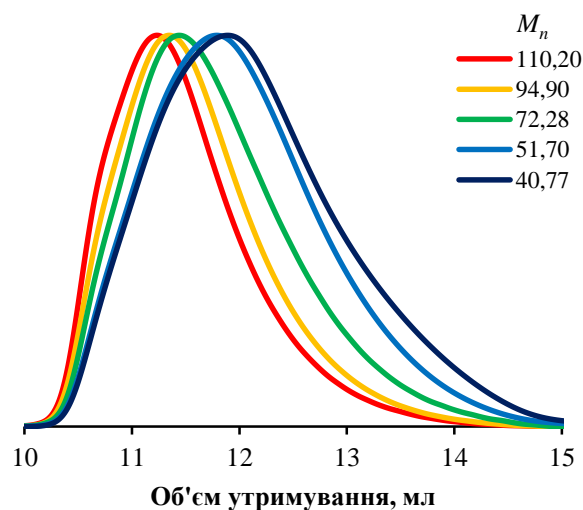


Рис. 3.80. Суперпозиція хроматограм РМА зразків (експ. 168–172)

3.2.5. Визначення констант передачі ланцюга

Отримавши такі різні відмінності в ступені контролю над полімеризацією, ми вирішили також визначити значення констант передачі ланцюга C_{tr} на СТА для різних мономерів. Чи не найкращі результати для RAFT агентів дає метод порівняння швидкостей споживання мономера та регулятора на початковому етапі полімеризації [154]. При цьому значення C_{tr} визначається як нахил прямої $\ln[СТА] \sim \ln[M]$, як показано на рис. 3.81.

Для визначення кінетичних параметрів ініціалізації RAFT агенту **2.7 а** були проведені експерименти 173–193 за умов, описаних вище, з використанням дейтерованого бензену в ролі розчинника для St та МА і 1,4-діоксану — для акриламідів. Для визначення концентрацій реагентів знову ж таки було використано ^1H ЯМР. Отримані дані наведені в таблиці 3.18. Було відібрано по 3–4 експериментальних точки з конверсією мономера не вище 10 % для кожної серії випробувань.

На рис. 3.81 наведені залежності між концентраціями сполуки **2.7 а** та п'яти мономерів у модифікованих логарифмічних координатах. Як було сказано вище, їх нахил відповідає значенню константи передачі ланцюга для конкретного випадку. Найнижчі значення C_{tr} зареєстровано для метилакрилату та стирену (17,4 та 18,3 відповідно), що напряму пов'язано з мінімальним індукційним періодом та помірним контролем над полімеризацією. Для DMAA та NIPAM отримано помірні значення (39,5 та 78,0 відповідно). Нарешті, найвище значення $C_{tr} = 147,9$ виявлено для полімеризації TOA. Воно означає, що ймовірність передачі ланцюга на RAFT агент приблизно в 150 разів вища ймовірності подовження полімерного ланцюга на одну мономерну ланку. На практиці це проявляється в тривалому (до 3 год) індукційному періоді та винятково хорошому контролі над полімеризацією.

Результати отримані в ході експериментів 173–193.

Мономер (M)	Експеримент	t, хв	[M], M	[2.7 a], M	ln[M]	-ln[2.7 a]
St	173	0	6,89	0,100	1,93	2,30
	174	60	6,78	0,079	1,91	2,54
	175	120	6,71	0,062	1,90	2,78
	176	240	6,59	0,045	1,89	3,10
MA	177	0	8,35	0,088	2,12	2,43
	178	30	8,28	0,061	2,11	2,80
	179	60	8,07	0,040	2,09	3,23
	180	90	7,85	0,028	2,06	3,57
DMAA	181	0	5,31	0,027	1,67	3,61
	182	15	5,27	0,016	1,66	4,16
	183	30	5,23	0,009	1,65	4,69
	184	45	5,17	0,004	1,64	5,58
NIPAM	185	0	10,04	0,068	2,31	2,69
	186	15	9,91	0,050	2,29	2,99
	187	30	9,80	0,034	2,28	3,38
	188	60	9,60	0,016	2,26	4,11
	189	90	9,44	0,007	2,24	4,89
TOA	190	0	2,12	0,020	0,75	3,91
	191	30	2,09	0,015	0,74	4,23
	192	60	2,08	0,010	0,73	4,61
	193	120	2,07	0,004	0,73	5,43

Додатково, ми вирішили порівняти отримані значення з константами передачі ланцюга на продукти термічного розкладу сполуки **2.7 a**, а саме сульфіді **2.13** та **2.14**. Оскільки C_{tr} під час полімеризації метилакрилату в присутності цих двох сполук повинні бути значно меншими одиниці, для їх визначення ми скористалися методом Майо [154]. Для цього було проведено ряд

полімеризацій метилакрилату з варіацією початкових концентрацій сполук **2.13** та **2.14** і однаковими концентраціями мономеру та ініціатора. Полімеризацію проводили до досягнення приблизно 5 % конверсії мономеру, після чого визначали ступінь полімеризації отриманого РМА за допомогою ГПХ. Отримані результати наведені в таблиці 3.19.

Таблиця 3.19

Результати отримані в ході експериментів 194–200.

СТА	Експеримент	[СТА] ₀ , М	[СТА] ₀ /[М] ₀	M _n , кДа	DP _n	1/DP _n · 10 ⁴
2.13	194	0,0082	0,0036	104,75	1218	8,21
	195	0,0139	0,0061	90,53	1053	9,50
	196	0,0182	0,0080	74,14	862	11,6
	197	0,0332	0,0145	50,29	585	17,10
2.14	198	0,0070	0,0028	130,70	1520	6,58
	199	0,0100	0,0040	127,03	1477	6,77
	200	0,0158	0,0064	118,95	1383	7,23

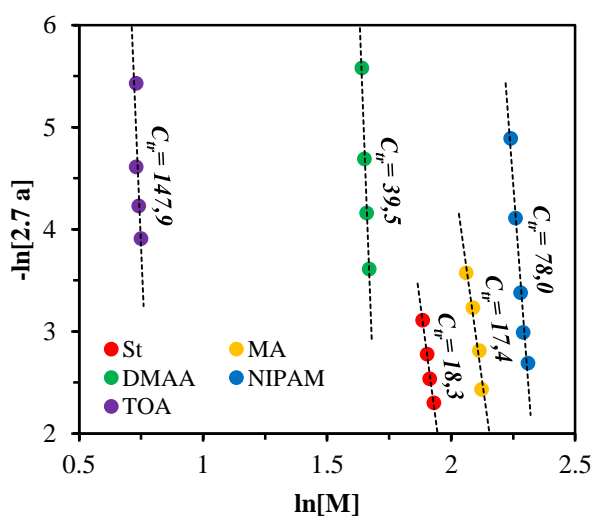


Рис. 3.81. Визначення C_{tr} для **2.7 а** за допомогою кінетичного методу

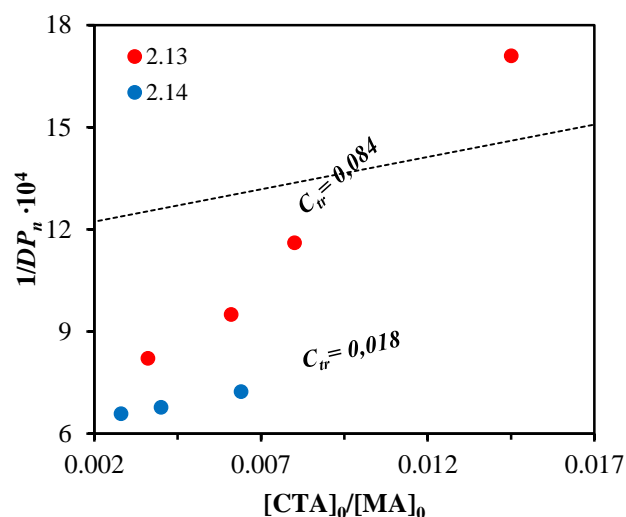


Рис. 3.82. Визначення C_{tr} для **2.13** та **2.14** за допомогою методу Майо

Графіки Майо для обох сполук наведені на рис. 3.82. Як і очікувалось, C_{tr} на сульфіді **2.13** та **2.14** мають дуже низькі значення — 0,084 та 0,018, відповідно. Таким чином, ймовірність передачі ланцюга на продукти розкладу в 200–1000

разів менша, аніж на вихідну сполуку **2.7 а**, що дозволяє ігнорувати їх вплив на контроль над полімеризацією.

3.3. Висновки до розділу 3

Протягом трьох років підготовки дисертаційної роботи було значно вдосконалено методологію проведення полімеризаційних тестів. Оптимізований протокол включає полімеризацію в звичайних ампулах для ЯМР спектроскопії з використанням дейтерованих розчинників. Використання цього підходу дозволяє значно покращити якість спектрів, а комбінація його з роботизованими сэмплерами для ЯМР та ГПХ приладів дозволяє скоротити затрати людського часу на одну пробу з 2 год до 30 хв та скоротити її собівартість до 10 €.

З використанням оптимізованого протоколу проведено ряд полімеризацій стирену, бутил- та метилакрилату в присутності фосфорилметандитіоатів та бензилтрифенілстананкарбодитіоату з використанням напів-онлайн ^{31}P та ^{119}Sn ЯМР моніторингу. Ця методологія показала дуже хороші результати для вивчення трансформацій вихідного RAFT агенту, встановлення стабільності ω -кінцевої групи полімеру, а також для ідентифікації побічних реакцій.

Фосфорилметандитіоати продемонстрували високу ефективність у RAFT полімеризації “більш активованих” мономерів. На основі порівняння шести СТА з різними варіантами заміщення навколо фосфору встановлено, що найбільший потенціал для подальшого використання в ролі RAFT агентів мають (дициклогексилфосфорил)метандитіоати та (ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоати. В той же час (біс(діізопропіламіно)фосфорил)метандитіоат продемонстрував незадовільну ефективність внаслідок побічних реакцій викликаних, швидше за все, передачею ланцюга на ізопропільні групи.

Як і очікувалось, використання трифенілстананкарбодитіоатів у RAFT полімеризації має ряд обмежень, у зв'язку з їх низькою термічною стабільністю. Тим не менше вони продемонстрували гарні результати при полімеризації високореакційноздатних гідрофобних акриламідів.

Негативний вплив підвищення температури був підтверджений за допомогою полімеризації з варіацією умов нагрівання. Дійсно, підвищення температури з 60 до 70 °C призводить до стрибкоподібної втрати контролю над полімеризацією.

Показано, що продукти термічного розкладу трифенілстананкарбодитіоатів можуть брати участь у полімеризації відповідно до механізму незворотної передачі ланцюга, проте вимірювання констант передачі ланцюга показало, що активності трифенілстанілсульфідів у сотні разів нижчі активності бензилтрифенілстананкарбодитіоату. Значення C_{tr} , визначені для бензилтрифенілстананкарбодитіоату, корелюють із результатами полімеризаційних тестів, особливо з тривалостями індукційних періодів на початку полімеризації.

У цілому, на основі отриманих результатів можна сказати, що і фосфорилметандитіоати, і триарилстананкарбодитіоати в RAFT полімеризації проявляють активність притаманну дитіобензоатам. Тим не менше, подальша робота в напрямку (діалкілфосфорил)метандитіоатів може привести до отримання нових високоефективних RAFT агентів із можливістю використання ^{31}P ЯМР у ролі окремого інформаційного каналу для напів-онлайн або навіть онлайн моніторингу полімеризації.

РОЗДІЛ 4

СИНТЕЗИ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ RAFT АГЕНТІВ

4.1. Основні положення

Окрім синтезу гомо- та кополімерів із контрольованою молярною масою та низькою дисперсністю, інша суттєва галузь використання RAFT полімеризації — створення комплексних структур на основі полімерів. Використання модифікованих RAFT агентів дозволяє отримувати полімерні ланцюги, до α -кінця яких прив'язані різноманітні біоактивні молекули, ліганди для зв'язування металів, флуоресцентні мітки тощо [5–8]. Останній підхід має виняткове значення, оскільки дозволяє отримувати флуоресцентні полімери з одним і лише одним флуорофором на весь ланцюг [54, 155].

Виходячи з цього, ми вирішили перевірити можливість адаптації запропонованих нами фосфоровмісних RAFT агентів для введення флуоресцентних барвників до складу полімерів. В якості платформи для модифікації було обрано (ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат **2.4 e**, опираючись на його високу ефективність у контрольованій радикальній полімеризації та синтетичну доступність.

При виборі репрезентативного флуоресцентного барвника ми керувались рядом критеріїв, таких як: хімічна інертність в умовах RAFT полімеризації, функціональна група для зв'язування з полімером без втрати флуоресценції, а також низька вартість. У результаті був обраний 3-(4-амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2*H*-хромен-2-он **4.5**, оскільки він знаходить вжиток у синтезі флуоресцентних зондів [156] і має ароматичну аміногрупу, яка може служити для зв'язування з R-групою RAFT агенту. Вона достатньо віддалена від кумаринового ядра, щоб її модифікація не впливала на флуоресцентні властивості. До того ж цей барвник характеризується досить низькою молярною масою, високою хімічною інертністю і, що важливо, низькою вартістю та простотою приготування.

4.2. Синтез флуоресцентних RAFT агентів

На жаль, літературний метод синтезу амінокумарину **4.5** далекий від досконалості [156]. Він складається з трьох кроків із виділенням і очисткою кожної проміжної сполуки та остаточним виходом всього 24 %. Тому ми вирішили дещо модифікувати цей синтез, як показано на схемі 4.1. Перший крок полягає в конденсації Кновенагеля 4-нітрофенілацетонітрилу **4.1** та 4-(діетиламіно)саліцилового альдегіду **4.2** в присутності каталітичних кількостей піперидину. Після видалення надлишку розчинника, утворений імінокумарин **4.3** гідролізують за допомогою кип'ятіння з соляною кислотою. Негайно після цього нітрогрупу отриманої сполуки **4.4** відновлюють станом(II) хлоридом, що дозволяє одержати амінокумарин **4.5** з виходом 69 %. Цей синтез був проведений для кількості 11 г, проте він може бути масштабований.

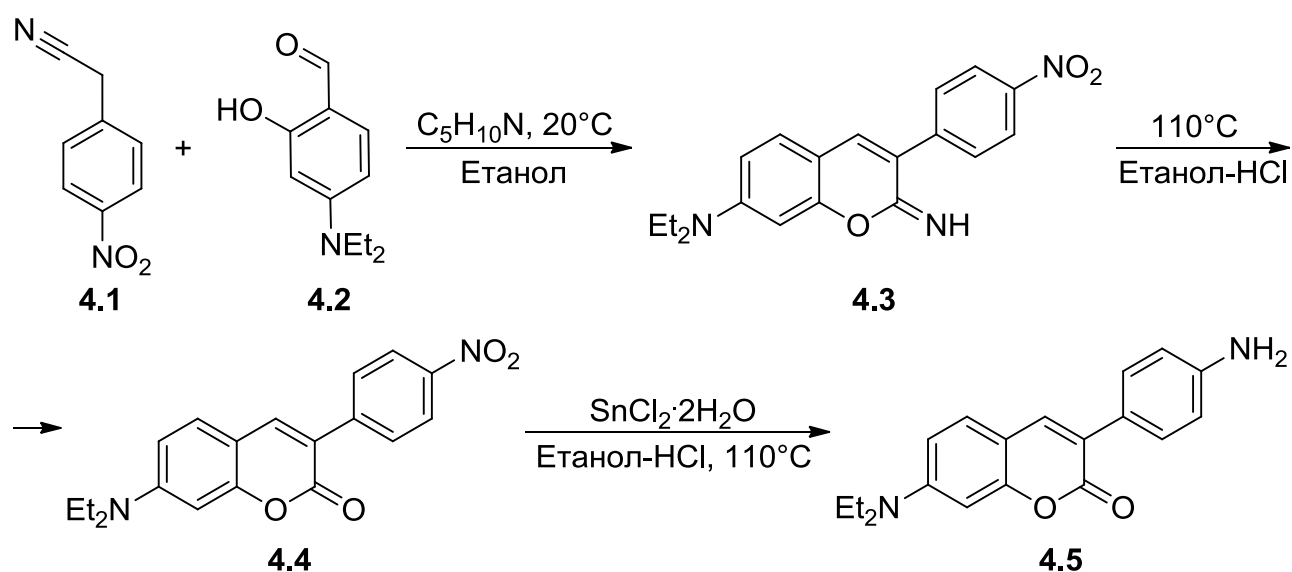


Схема 4.1

Амід **4.6** був отриманий із виходом 86 % за допомогою ацилювання 2-бромпропіонілбромідом аміногрупи кумарину **4.5** у м'яких умовах, як показано на схемі 4.2.

Структури сполук **4.5** та **4.6** були підтверджені за допомогою ІЧ і ЯМР спектроскопії та МСВР. Додатково, їх молекулярні структури були встановлені за допомогою РСД (рис. 4.1).

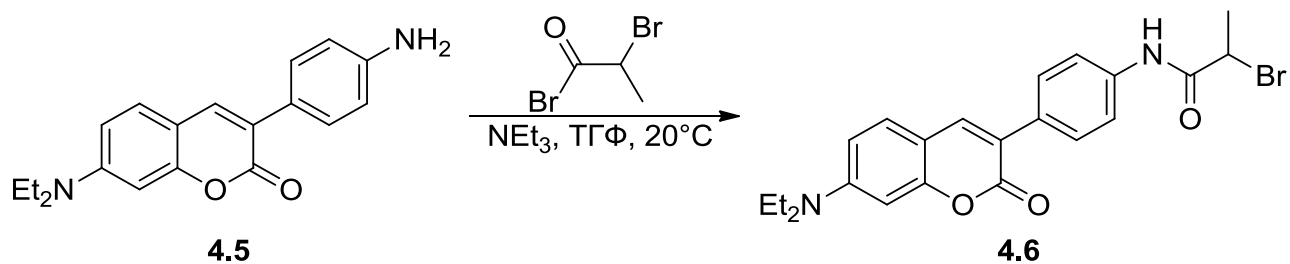
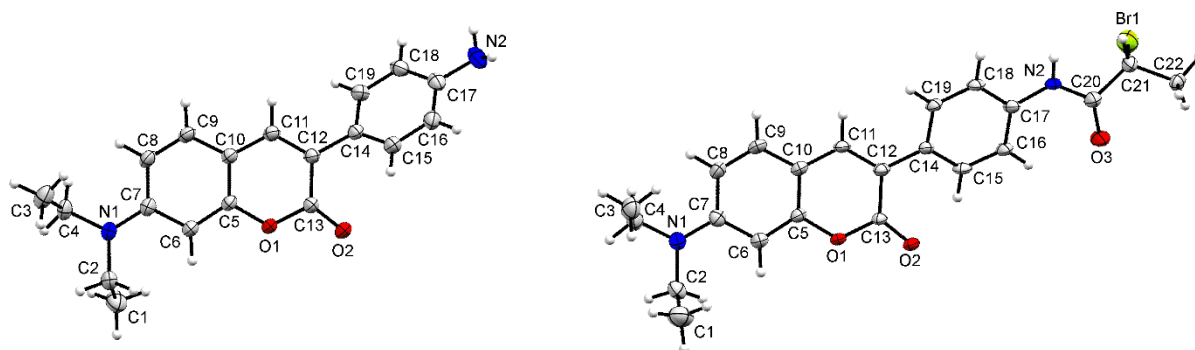


Схема 4.2

ІЧ спектр сполуки **4.5** містить характеристичні смуги поглинання при 3444 та 3353 cm^{-1} (NH_2) та 1688 cm^{-1} (спряжений карбоніл). Отримані ЯМР спектри співпадають із описаними в роботі [156]. Хімічний зсув протону в четвертому положенні кумаринової системи 7,60 м.ч., протони амінофенільного кільця проявляються в вигляді двох дублетів при 7,52 та 6,71 м.ч., а обмінювані протони аміногрупи відповідають розширеному синглету з центром при 3,7 м.ч. МСВР містить інтенсивний пік молекулярного йону з масою 309,1607, яка співпадає з теоретично розрахованою.

ІЧ спектр аміду **4.6** містить смуги поглинання при 3318 cm^{-1} (NH), 1688 cm^{-1} (спряжений карбоніл кумарину) та 1678 cm^{-1} (карбоніл аміду). ^1H ЯМР спектр характеризується появою нового сигналу NH протону з хімічним зсувом 10,42 м.ч., а також зміщенням сигналів протонів кумаринової системи в слабке поле на 0,1..0,4 м.ч. При цьому сигнали протонів фенільної групи зазнають найбільших змін — вони зсуваються в область 7,63..7,72 м.ч. Аналогічні зміни торкаються і ^{13}C ЯМР спектру. Маса молекулярного йону в МСВР має значення 445,0940, що співпадає з розрахованим значенням.

Рис. 4.1. Структури сполук **4.5** (зліва) та **4.6** (справа) згідно результатів РСД

Отримавши флуоресцентну мітку **4.6**, ми вирішили спочатку випробувати її в алкілюванні комерційно доступного *O*-етилксантогенату калію (схема 4.3). В результаті було отримано оранжевий ксантат **4.7** з виходом 70 %.

Опираючись на цей позитивний результат, ми перейшли до синтезу цільового фосфорилметандитіоату. Для цього амід **4.6** було оброблено еквівалентною кількістю (ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоату літію **2.3 d**, отриманого безпосередньо перед реакцією за методикою описаною в частині 2.1. Цільовий флуоресцентний RAFT агент **4.8** був отриманий із виходом 50 % у вигляді червоних кристалів. Забарвлення цієї сполуки виявляється комбінацією оранжевого та рожевого кольорів кумаринового та (ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоатного фрагментів, відповідно.

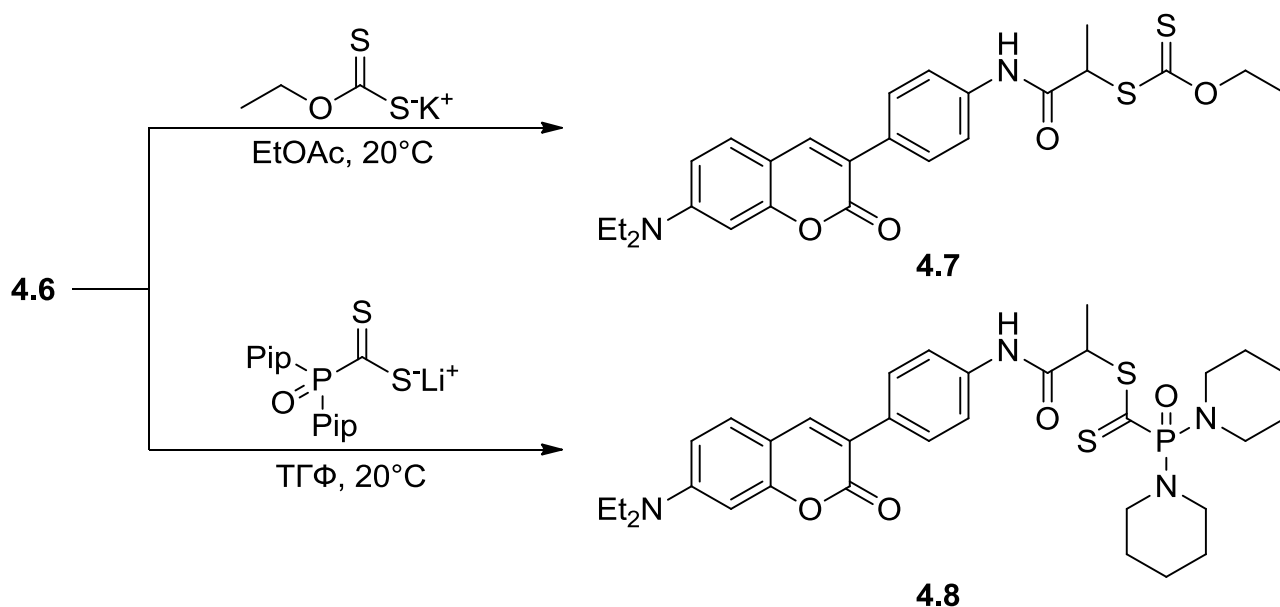


Схема 4.3

Структури сполук **4.7** та **4.8** були підтверджені за допомогою ІЧ і ЯМР спектроскопії та МСВР. Додатково, їх молекулярні структури були встановлені за допомогою РСД (рис. 4.2).

ІЧ спектр ксантату **4.6** містить смуги поглинання при 3328 см⁻¹ (NH), 1685 см⁻¹ (спряжений карбоніл кумарину), 1613 см⁻¹ (карбоніл амиду) і 1044 см⁻¹ (тіокарбоніл). Заміна броду на сірку веде до значних змін у ¹H ЯМР спектрі, а саме: зміщення NH-протону в сильне поле до 8,42 м.ч., протону в четвертому положенні кумаринової системи до 7,26 м.ч., а також помірне зміщення сигналів

інших протонів у сильне поле. Маса молекулярного йону в МСВР має значення 485,1568, що співпадає з розрахованим значенням із точністю 99,9999 %.

У той же час ІЧ спектр сполуки **4.7** характеризується смугами при 3246 см^{-1} (NH), 1712 см^{-1} (карбоніл аміду), 1678 см^{-1} (спряжений карбоніл кумарину), 1212 см^{-1} (P=O) та 1067 см^{-1} (тіокарбоніл). Хімічні зсуви протонів кумаринової системи та фенільного кільця в ^1H ЯМР мають практично такі ж значення, як і в разі ксантату **4.6**. По суті вся різниця між спектрами цих двох сполук зводиться до різних наборів сигналів карбодитіоатного фрагменту. ^{31}P ЯМР спектр має вигляд синглету з хімічним зсувом 14,8 м.ч., що дещо відрізняється від 14,1 м.ч. для сполук **2.4 d,e**. Маса молекулярного йону в МСВР має значення 655,2534, що співпадає з теоретично розрахованим значенням.

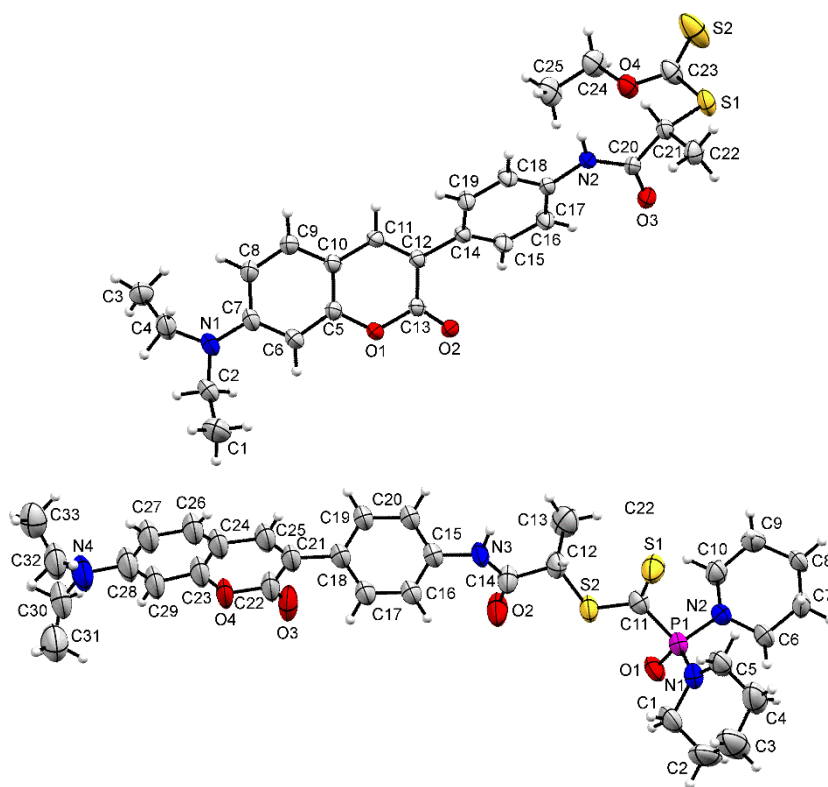


Рис. 4.2. Структури сполук **4.7** (згори) та **4.8** (внизу) згідно результатів РСД

ЯМР спектри та детальні описи результатів РСД сполук **4.5–4.8** наведені в додатках 116–136.

4.3. Синтез 3-(4-амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2-етокси-2H-бензо[e][1,2]оксафосфінін-2-оксиду

Вивчаючи літературу, ми знайшли можливість синтезу аналогу амінокумарину **4.5** із заміною кумаринової карбонільної групи на фрагмент фосфонової кислоти [158–160]. Подібні сполуки представляють значний інтерес з точки зору фосфорорганічної хімії, тому ми вирішили дослідити одну з них, а саме фосфакумарин **4.12**, у контексті синтезу флуоресцентних RAFT агентів.

Для синтезу цільової сполуки нами було використано модифікацію методу приготування сполуки **4.5** [156]. Перша стадія — конденсація Кновенагеля 4-(діетиламіно)саліцилового альдегіду **4.2** із діетил(4-нітробензил)фосфонатом **4.9** із подальшою циклізацією інтермедіату **4.10**. Цільовий фосфакумарин **4.11** вдалося отримати з виходом 70 % у вигляді фіолетових кристалів.

Подальше відновлення нітрогрупи дозволило отримати амінофосфакумарин **4.12** із виходом 70 %. На жаль, спроби кристалізації цієї сполуки не зазнали успіху, і вона була отримана в вигляді аморфного оранжевого порошку.

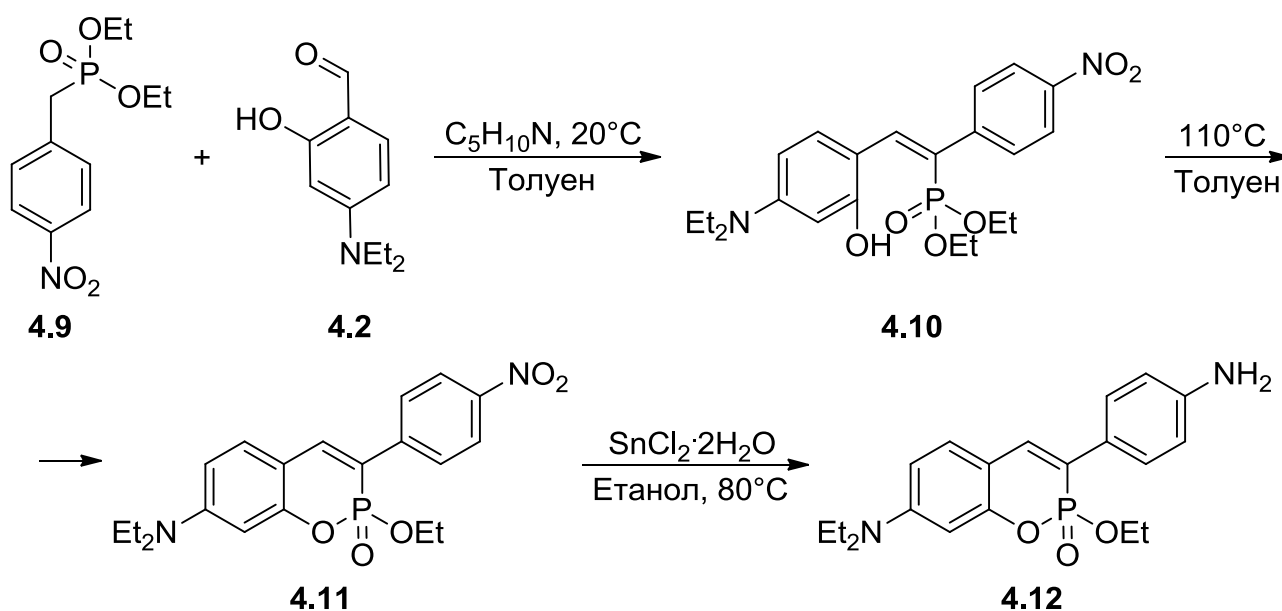


Схема 4.4

Структури сполук **4.11** та **4.12** були підтверджені за допомогою ЯМР спектроскопії та МСВР. Додатково, молекулярна структура фосфокумарину **4.11** була встановлена за допомогою РСД (рис. 4.3).

У цілому, ^1H ЯМР спектр фосфакумарину **4.11** нагадує спектр класичного аналогу **4.5**, проте слід відзначити певні особливості, що пов'язані з введенням атома фосфору. В першу чергу, завдяки індуктивному ефекту фосфору, хімічні зсуви протонів у 4, 5 та 7 положеннях бензо[*e*][1,2]оксафосфінінового фрагменту зсуваються в сильне поле на 0,15..0,3 м.ч. у порівнянні з бензопіроновим циклом. Сигнал гідрогену в четвертому положенні зсунутий на 0,8 м.ч. і додатково розщеплюється на дублет із константою спінової взаємодії $^3J_{\text{P,H}} = 38,9$ Гц, характеристичною для оксафосфінінового циклу [161]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР загалом демонструє аналогічні тенденції, але в цьому випадку основний інтерес представляє спіново-спінова взаємодія карбон-фосфор, причому значення констант розщеплення послужили важливим джерелом для співвіднесення сигналів. ^{31}P ЯМР спектр представлений дублетом триплетів з хімічним зсувом в області характеристичній для фосфонових кислот, а саме 9,5 м.ч. та КССВ фосфор-гідроген 38,9 та 9,0 Гц. Мас-спектр високої роздільної здатності містить інтенсивний пік молекулярного йону з масою 403,1423, яка чітко співпадає з теоретично розрахованою.

У структурі сполуки **4.11** (рис. 4.3) в першу чергу слід звернути увагу на пірамідальну конфігурацію sp^3 -гібризованого фосфору, на відміну від планарного sp^2 -гібризованого карбону в кумаринах. У зв'язку з цим, а також дещо вищим ковалентним радіусом фосфору, планарність оксафосфінінового циклу порушена з виходом атома фосфору за межі площини циклу. В цілому конформація наближається до конформації “конверт” для циклопентану зі значенням двохгранного кута 22,34 °.

Відновлення нітрогрупи супроводжується рядом суттєвих змін в ^1H ЯМР спектрі, а саме: появою розширеного синглету протонів аміногрупи з хімічним зсувом 4,44 м.ч. та зміщенням сигналів протонів бензо[*e*][1,2]оксафосфінінового фрагменту в сильне поле. Додатково, хімічний зсув дублету триплетів у ^{31}P ЯМР спектрі зсувається до 11,1 м.ч. Елементний склад амінофосфакумарину **4.12** однозначно підтверджується значенням маси молекулярного йону в МСВР.

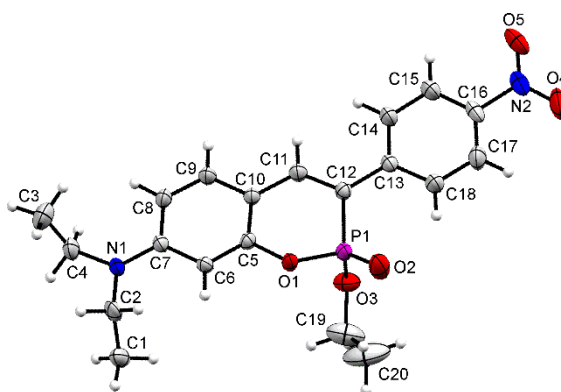


Рис. 4.3. Молекулярна структура сполуки **4.11** згідно даних РСД

ЯМР спектри сполук **4.11** та **4.12**, а також детальний опис результатів РСД сполуки **4.11** наведені в додатках 137–145.

4.4. Синтез флуоресцентних полімерів

Логічним продовженням дослідження флуоресцентного RAFT агенту **4.8** стала полімеризація гідрофільного DMAA. Цей мономер був обраний у зв'язку з його високою леткістю, що дозволяє очищати отриманий полімер за допомогою сушки при зниженому тиску. До того ж гідрофільні поліакриламідні знаходять вжиток у стабілізації різноманітних наночастинок у водних розчинах [54, 162]. Полімеризація (схема 4.5) була здійснена в ЯМР ампулах із використанням суміші 1,4-діоксан – дейтерованого бензену у ролі розчинника та АІБН у ролі ініціатора. Вихідні концентрації реагентів ($[\text{DMAA}]_0 = 3,79 \text{ M}$, $[\mathbf{4.8}]_0 = 0,0737 \text{ M}$, $[\text{АІБН}]_0 = 0,0153 \text{ M}$) були підбрані, щоб забезпечити максимальний ступінь полімеризації 50, що відповідає молекулярній масі 5600. Були приготовлені 11 ампул, які нагрівалися при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 0,5–22 год. Після цього реєструвалися ЯМР спектри реакційних сумішей (рис. 4.4) та визначались молярні маси полімерів (таблиця 4.1).

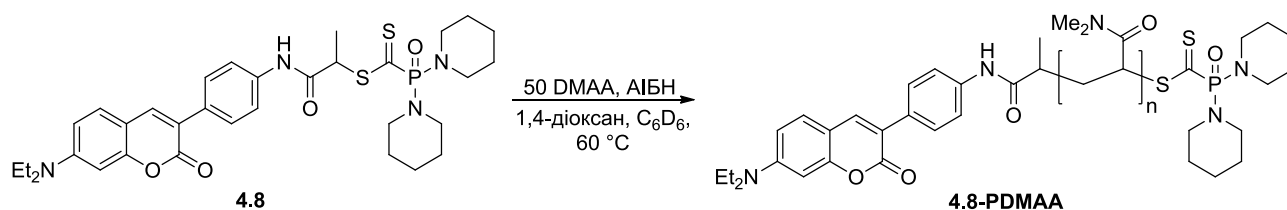


Схема 4.5

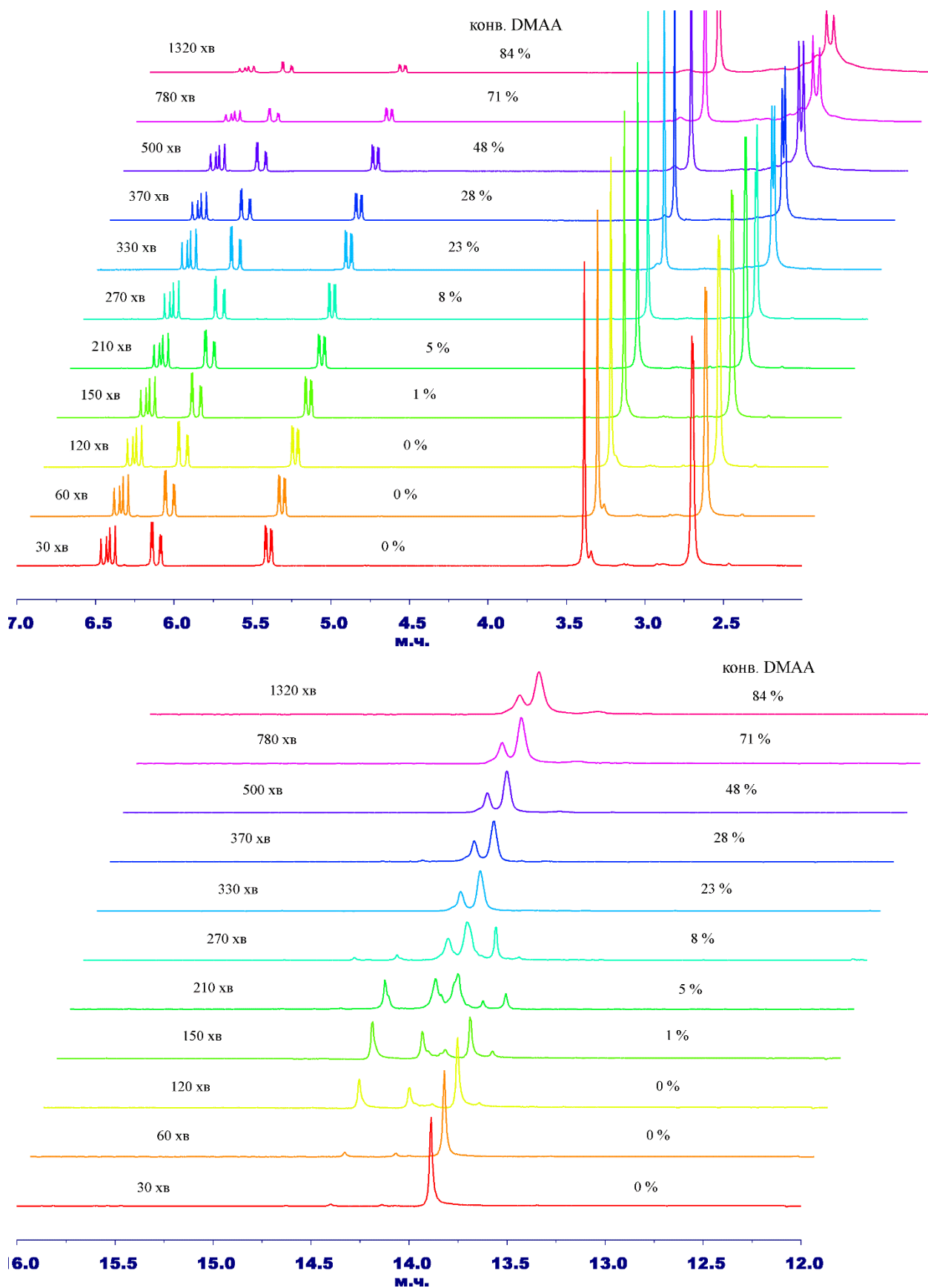


Рис. 4.4. Суперпозиція ^1H ЯМР (згори) та $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (внизу) спектрів реакційних сумішей отриманих після різних часів полімеризації

Слід зазначити, що при приготуванні основного розчину, ми зіткнулись із недостатньою розчинністю сполуки **4.8** у суміші мономеру та розчинника. Оскільки гетерогенність реакційної суміші ставила під сумнів рівномірне розподілення RAFT агенту по ЯМР ампулах, базовий розчин нагрівався протягом 30 хв із досягненням повної гомогенізації. Після цього він розфасовувався в ампули, а час їхнього нагрівання розраховувався з урахуванням цих 30 хв.

Сигнал 1,4-діоксану в ^1H ЯМР спектрах (синглет при 3,33 м.ч.) був використаний у ролі внутрішнього стандарту для визначення конверсії DMAA в ході полімеризації (рис. 4.4) за зміною інтенсивності вінілових протонів мономеру. ^{31}P ЯМР спектри реакційних сумішей (рис. 4.4) не містять жодних додаткових піків, окрім сигналів фосфорилметандитіоату в області 13,5–14,5 м.ч. Неабиякий інтерес викликає еволюція сигналів протягом перших 5 год реакції. Ініціалізація RAFT агенту супроводжується зменшенням інтенсивності його сигналу при 13,8 м.ч. та появою двох додаткових піків при 14,2 та 14,4 м.ч., які можуть бути віднесені до утворення моно- та діаддукту **4.8**-DMAA. Проте, після повного вичерпання вихідного RAFT агенту, ці сигнали також зникають із появою групи двох дещо розширених сигналів з хімічними зсувами 14,0 та 14,2 м.ч. і співвідношенням інтенсивностей 1:2. Така форма піку характерна для PDMAA і зберігається протягом всього процесу полімеризації.

Таблиця 4.1

Результати отримані в ході полімеризації DMAA зі сполукою **4.8**

t , хв	DMAA	M_n теор, кДа	M_n , кДа	DP_n	\bar{D}
210	5 %	0,91	0,64	0	1,07
270	8 %	1,06	0,76	1,06	1,16
330	23 %	1,83	1,26	6,11	1,16
370	28 %	2,08	1,59	9,44	1,13
500	48 %	3,10	2,24	16,01	1,14
780	71 %	4,27	3,44	28,13	1,10
1320	84 %	4,93	4,43	38,13	1,11

Загалом результати аналізу ^1H та ^{31}P ЯМР спектрів дуже гарно узгоджуються з точки зору пояснення п'ятигодинного індукційного періоду ініціалізацією RAFT агенту (рис. 4.5). Починаючи з п'ятої години нагрівання, полімеризація описується кінетичною моделлю псевдо-першого порядку з незначним зниженням швидкості в кінці реакції, що викликано зменшенням концентрації радикальних центрів внаслідок термінації.

Спроби аналізу отриманих полімерів за допомогою ГПХ із полярною рухомою фазою (ДМФА – 10 мМ LiBr) виявилися невдалими внаслідок адсорбційної взаємодії кумаринової α -кінцевої групи з нерухою фазою. Зважаючи на це, ми пішли на компроміс та використовували хроматографію в ТГФ. Звісно, це викликало певні відхилення внаслідок адсорбційних взаємодій PDMAA з нерухою фазою, проте результати виявились цілком прийнятними. На рис. 4.6 наводиться еволюція M_n в полістиренових еквівалентах. Середньочислова молярна маса зростає лінійно в ході полімеризації з незначним відхиленням від теоретично передбачуваних значень. Це відхилення пояснюється відмінностями в гідродинамічних об'ємах PSt та PDMAA. Дисперсність отриманих полімерів (рис. 4.6) поступово знижується в ході полімеризації від 1,16 до 1,10, що вказує на високий ступінь контролю.

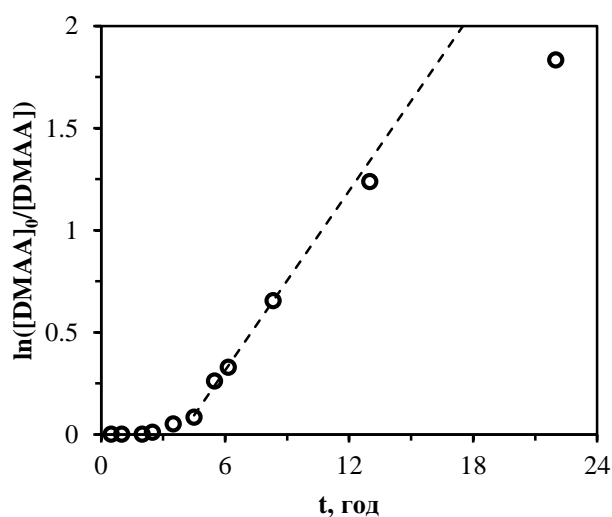


Рис. 4.5. Кінетика полімеризації

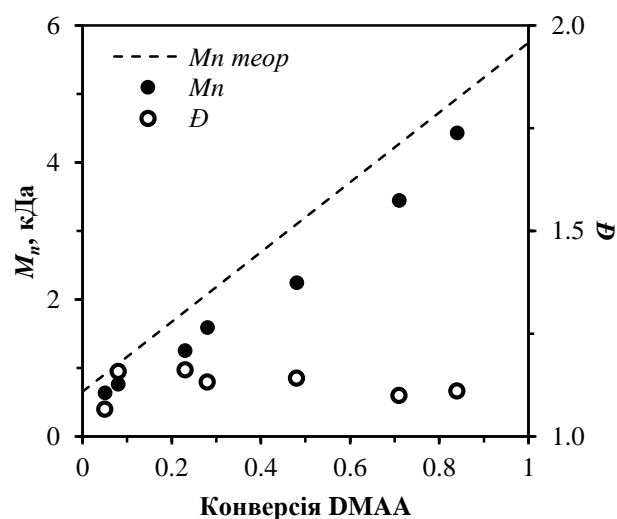


Рис. 4.6. Еволюція M_n та \bar{D}

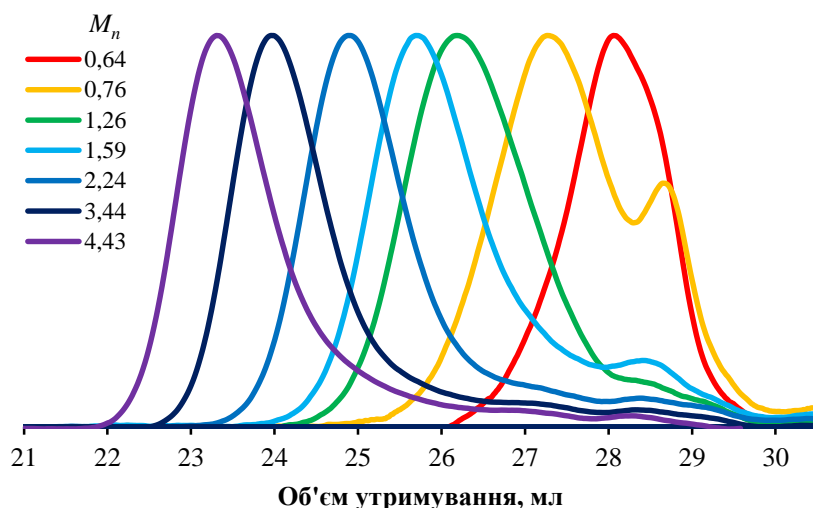


Рис. 4.7. Хроматограми PDMAA зразків

Високий ступінь контролю над полімеризацією підтверджується і виглядом ГПХ хроматограм (рис. 4.7). Тоді як перші дві із них відповідають низькомолекулярним олігомерам, хроматограми зразків із $M_n > 1,26$ кДа демонструють мономодальний ММР з практично ідеальною формою розподілу Пуассона. Незначні “хвости” в області вищих об’ємів утримання викликані адсорбційними взаємодіями полімеру з нерухомою фазою.

Для підтвердження входження обох частин RAFT агенту до складу полімеру, зразок з $M_n = 1,59$ кДа був вивчений за допомогою MALDI-TOF (рис. 4.8). Маси йонів домінуючої генерації співпадають із очікуванням для полімеру з α - та ω -кінцевими групами утвореними з RAFT агенту **4.8**.

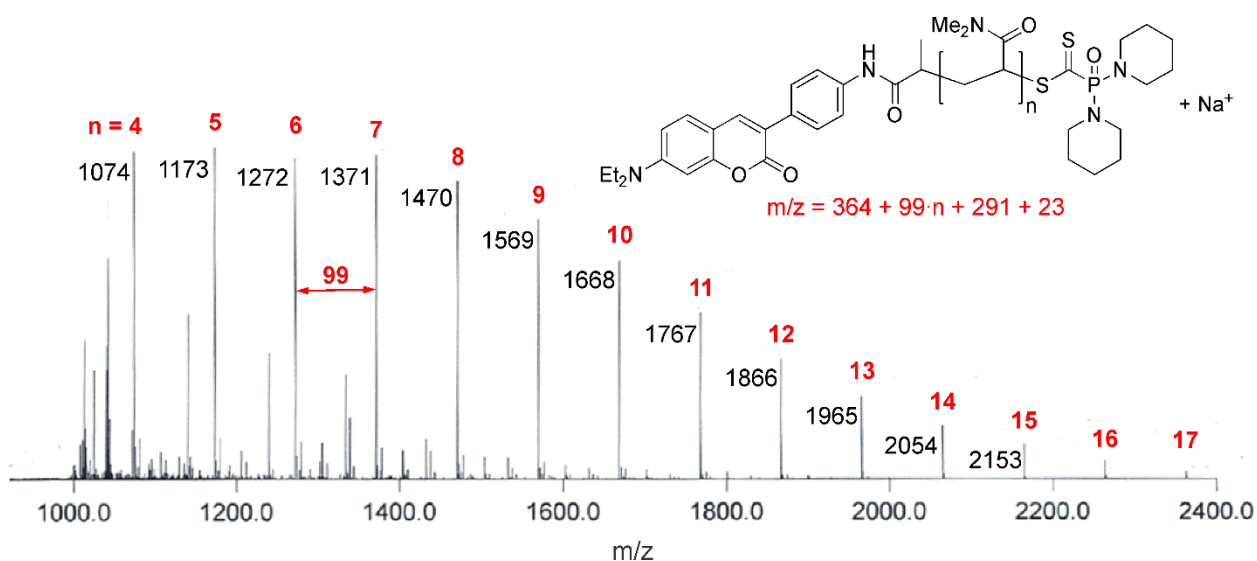


Рис. 4.8. Фрагмент MALDI-TOF мас спектру PDMAA 1,59 кДа

Таким чином, нами було отримано шість полімерних зразків, які в узагальненому вигляді представляють собою фосфорилметандитіоат та кумариновий флуорофор розділені полімерним спейсером із довжиною від однієї до 38 мономерних ланок.

4.5. Вивчення флуоресцентних властивостей синтезованих полімерів

Логічним продовженням наших досліджень стало вивчення флуоресцентних властивостей синтезованого RAFT агенту **4.8** та полімерів на його основі. Першим кроком стала реєстрація спектрів поглинання сполук **4.5-4.8** (рис. 4.9). Задля забезпечення еквівалентних умов спектри реєструвалися з використанням розчинів у ТГФ із концентрацією $4,1 \cdot 10^{-6}$ М. Ідентичність отриманих спектрів вказує на те, що природа замісника, приєднаного до ароматичної аміногрупи, має незначний вплив на спектральні характеристики кумарину. При цьому зареєстровані значення максимуму поглинання (400 нм) та коефіцієнту екстинкції ($39400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) співпадають із величинами притаманними для кумаринів у цілому [162].

На рис. 4.10 наводиться суперпозиція спектру збудження флуоресценції ($\lambda_{em.} = 475$ нм) та спектрів флуоресценції зі збудженням при трьох різних довжинах хвиль ($\lambda_{ex.} = 380; 400; 420$ нм) для RAFT агенту **4.8**. Максимум флуоресценції спостерігається при 470 нм, зі значенням Стоксового зсуву 70 нм, що також природньо для кумаринів [162].

В аналогічних умовах були зареєстровані спектри поглинання, флуоресценції та збудження флуоресценції для зразків PDMAA, отриманих виходячи з RAFT агенту **4.8**. При цьому аліквота реакційної суміші, отриманої при полімеризації DMAA як описано в частині 4.4, висушувалась при зниженому тиску і розводилась ТГФ до концентрації близько $3,7 \cdot 10^{-6}$ М. Згідно очікувань, спектри збудження ($\lambda_{em.} = 475$ нм) та флуоресценції ($\lambda_{ex.} = 380; 400; 420$ нм) для флуоресцентного PDMAA в ТГФ (рис. 4.10) мають такий же вигляд як і для RAFT агенту **4.8**.

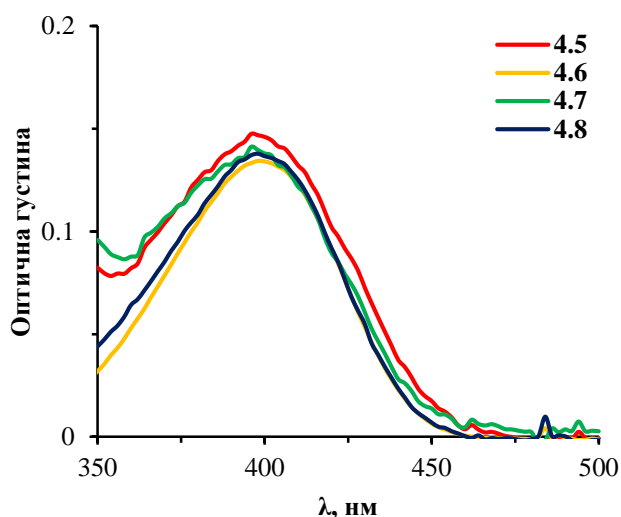


Рис. 4.9. Спектри поглинання сполук 4.5–4.8 у ТГФ. $\epsilon_{\max} = 39400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

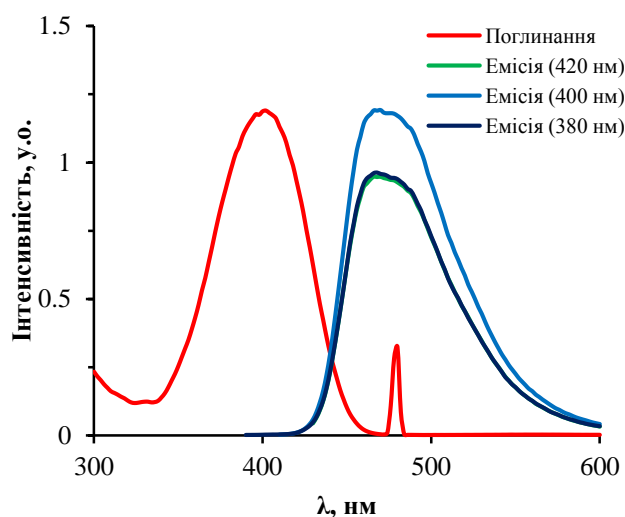


Рис. 4.10. Спектри поглинання та флуоресценції сполуки 4.8 у ТГФ

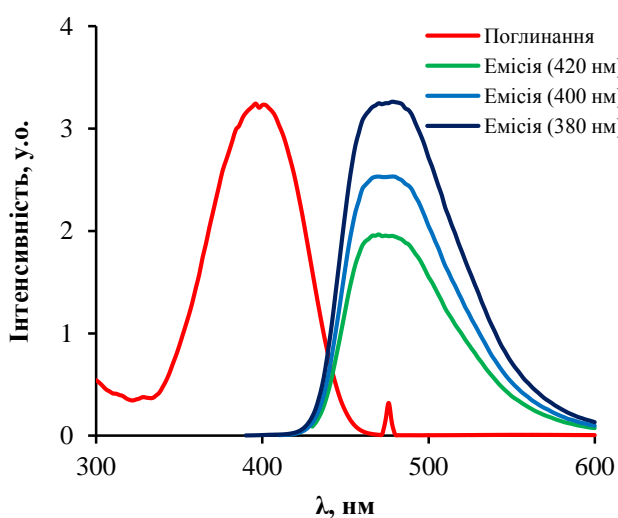


Рис. 4.11. Спектри поглинання та флуоресценції зразка PDMAA в ТГФ

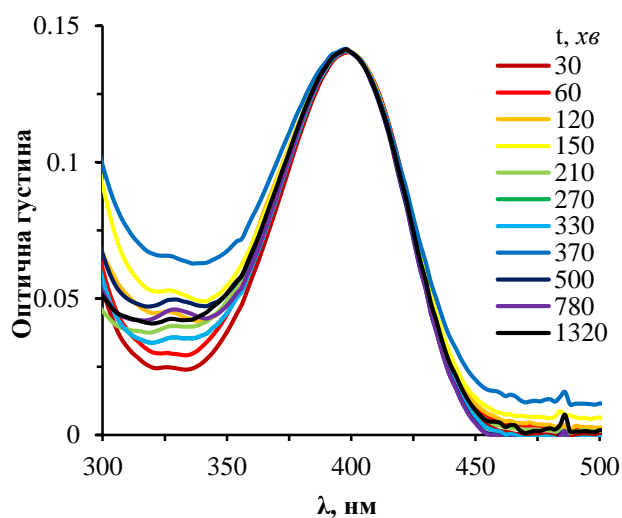


Рис. 4.12. Спектри поглинання зразків PDMAA в ТГФ

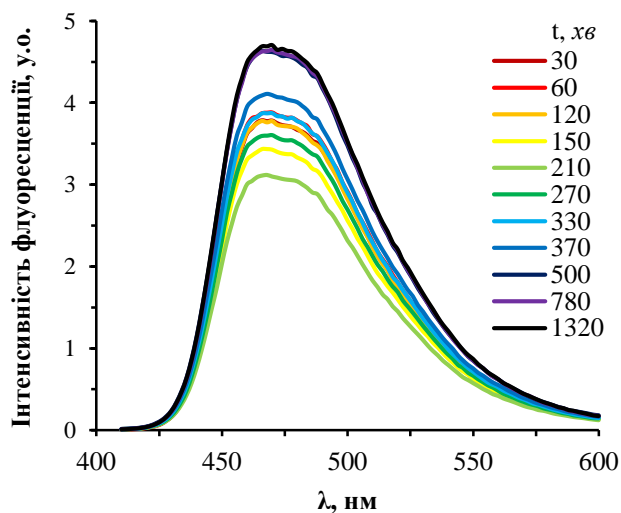


Рис. 4.13. Спектри флуоресценції зразків PDMAA у ТГФ ($\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$)

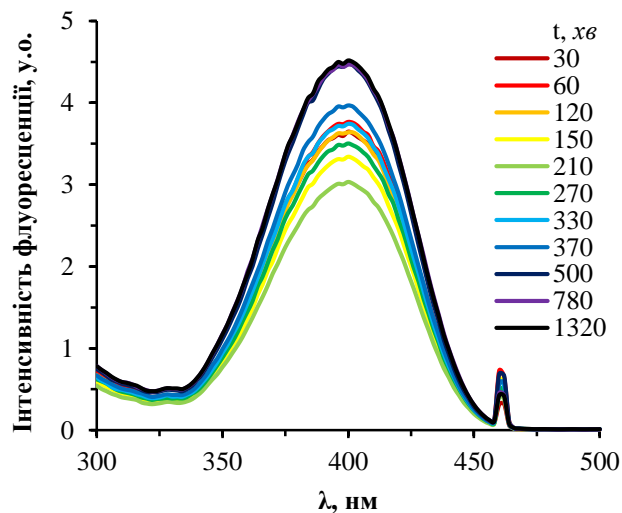


Рис. 4.14. Спектри збудження зразків PDMAA у ТГФ ($\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$)

На рис. 4.12 наводиться суперпозиція спектрів поглинання реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації DMAA в присутності RAFT агенту **4.8**. У цілому протягом полімеризації не спостерігається жодних змін у положенні максимумі поглинання чи його інтенсивності. В той же час інтенсивність спектрів флуоресценції (рис. 4.13, 4.14) відчутно змінюється в ході полімеризації. Задля наочності на рис. 4.15 наводиться залежність інтенсивності флуоресценції при 470 нм від часу полімеризації та довжини ланцюга утвореного полімеру. Під час ініціалізації RAFT агенту (перші 4 год) вона поступово знижується на 25 %, проте з початком росту ланцюга починається поступове зростання на 50 % із досягненням насичення після 8 год. Таким чином, спостерігається поступове посилення флуоресценції з подовженням ланцюга від 1 до 16 мономерних ланок з виходом на насичення.

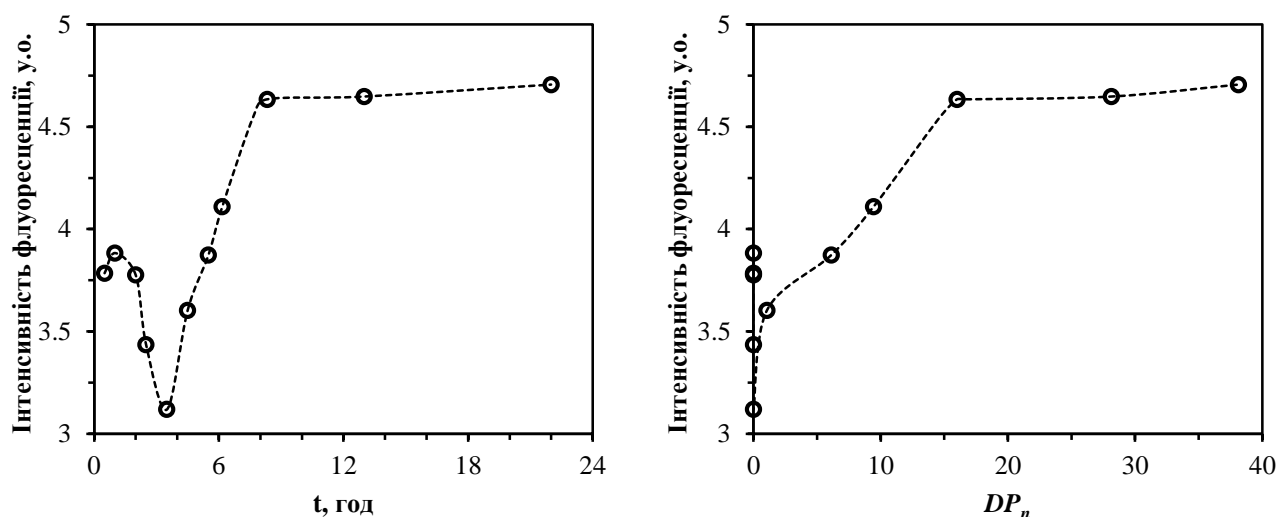


Рис. 4.15. Еволюція інтенсивності флуоресценції зразків PDMAA залежно від тривалості полімеризації або DP_n в ТГФ (див. рис. 4.13)

У роботі [163] описані результати дослідження гасіння флуоресценції RAFT агентами та RAFT полімерами в розчині. В нашому випадку барвник та RAFT агент містяться на різних кінцях однієї полімерної молекули, а інтенсивність взаємодії між ними визначається лише довжиною спейсера. Наше дослідження оригінальне в цьому плані та потребує глибшого вивчення у майбутньому.

Опираючись на результати робіт [163, 164], синтезовані полімери були передані експертам у галузі флуоресценції для досліджень гасіння флуоресценції, а також вивчення зв'язування полімерів із наночастинками.

4.6. Висновки до розділу 4

Синтезовано флуоресцентну мітку на основі кумарину, виходячи з якої було отримано два флуоресцентних RAFT агенти — ксантат та (ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат. Структури проміжних та кінцевих сполук встановлені за допомогою РСД.

Синтезовано оригінальний фосфорорганічний аналог кумарину використаного в цій роботі, а також встановлено його будову за допомогою РСД. Тим не менше подальше його дослідження виходить за межі цієї роботи.

Синтезований (ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат використаний у RAFT полімеризації DMAA з напів-онлайн ^{31}P ЯМР моніторингом, причому він проявив високий ступінь контролю над дисперсністю та молярною масою утвореного полімеру. Будова α - та ω -кінцевих груп полімеру підтверджена за допомогою MALDI-TOF мас-спектрометрії.

Виявлена специфічна залежність між інтенсивністю флуоресценції отриманих полімерів і середньочисловим ступенем полімеризації. Цей феномен швидше за все викликаний переносом енергії між флуорофором та дитіоформіатом на двох протилежних кінцях полімерної молекули, причому інтенсивність гасіння пропорційна довжині полімерного спейсера.

РОЗДІЛ 5

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У цьому розділі наводяться методики синтезів, які були здійснені в процесі виконання роботи, умови вимірювання спектральних характеристик синтезованих сполук та аналізу отриманих полімерних зразків.

5.1. Матеріали та устаткування

Розчинники були отримані від Sigma Aldrich, Alfa Aesar або SDS і в разі потреби абсолютовані пропусканням через колонку заповнену активованими молекулярними ситами з розміром пор 4 \AA під тиском сухого азоту. Усі вихідні речовини, синтез яких не описаний в експериментальній частині або у відповідних посиланнях, були придбані в компаній Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Polysciences, Wako або Acros та використані без додаткової очистки. Для забезпечення інертної атмосфери використовувались лінія високого вакууму та лінія осушеного аргону. Всі синтези були здійснені з використанням осушеного нагріванням у вакуумі посуду Шленка під атмосферою доочищеного аргону. Розчинники та рідкі реактиви відмірювались і переносились за допомогою сухих одноразових шприців. Тверді речовини, чутливі до дії повітря або вологи зважувались у глибоксі під атмосферою аргону. Для очистки отриманих речовин зазвичай використовувалась флеш хроматографія на силікагелі (пористість 90 \AA , розмір частинок $35\text{--}70 \text{ меш}$) із використанням як рухомої фази дегазованих розчинників та сухого аргону для створення тиску. ІЧ-спектри вимірювали на спектрометрі Thermo Fischer Nexus 6700 FTIR в ATR режимі (зйомка в тонкому шарі), значення ν_{max} (у cm^{-1}) наведені для основних смуг поглинання. Спектри поглинання в УФ та видимому спектрі зареєстровані на спектрофотометрі Analytik Jena Specord S600, а флуоресценції — на Varian Cary Eclipse. Спектри ЯМР вимірювали на спектрометрах Bruker Avance AMX 300 з робочими частотами $300,13 \text{ МГц}$ для ядер ^1H ,

282,40 МГц — для ^{19}F , 121,49 МГц — для ^{31}P , 98,20 МГц — для ^{119}Sn та 75,47 МГц — для ^{13}C . Основні використовувані розчинники: CDCl_3 , C_6D_6 , толуен- d_8 та $\text{DMSO}-d_6$. Температура зразків — 25 °С або 60 °С для малорозчинних речовин. Хімічні зсуви виражені за шкалою δ в м.ч. відносно сигналів залишкових розчинників для ^1H та $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР [165]. Зовнішній стандарт для хімічних зсувів у спектрах ^{119}Sn , ^{19}F та ^{31}P ЯМР — Me_4Sn , C_6F_6 та 40 % водний розчин H_3PO_4 , відповідно. Мас-спектри високої роздільної здатності були зареєстровані за допомогою часо-пролітного детектора Waters GCT Premier CAB109 із хімічною (CI) або електроспрей-іонізацією (ESI).

АІБН (Fluka, $\geq 98\%$) був двічі перекристалізований з метанолу, висушений під вакуумом до сталої маси та зберігався в холодильнику при +3 °С. Рідкі мономери були очищені від стабілізаторів пропусканням через колонку заповнену нейтральним оксидом алюмінію (активність I за Брокманом) безпосередньо перед використанням. NIPAM (Sigma Aldrich, 97 %) був двічі перекристалізований з суміші толуен – гексан 1:1.

Конверсію мономерів визначали за допомогою ^1H ЯМР, середньочислові молярні маси (M_n) та дисперсності (D) зразків полімерів — за допомогою ГПХ [166]. Перед ін'єкцією зразки доводили до концентрації близько 5 мг/мл та фільтрували через нейлонові фільтри з розміром пор 0,22 мкм (рухома фаза ТГФ) або політетрафлуороетиленові з розміром пор 0,45 мкм (рухома фаза ДМФА).

Для аналізу зразків гідрофобних полімерів використовувалась система з термостатованих при 35 °С рефрактометра Waters 2414, багатокутного детектора розсіювання світла mini DAWN TREOS MALS (Wyatt Technology) та двох послідовно з'єднаних колонок (Shodex KF-802.5 та Shodex KF-804). Рухома фаза — ТГФ зі швидкістю потоку 1,0 мл/хв. Система була відкалібрована з використанням стандартних зразків полістирену з молярними масами від 580 до 164500 г/моль. Значення M_n та D для PSt та поліакрилатів визначені з використанням стандартної калібровки з корекцією за допомогою коефіцієнтів Марка — Хувінка — Сакуради. В той же час для зразків РТОА використовувались значення отримані за допомогою MALS детектора.

Для аналізу зразків гідрофільних поліакриламідів використовувалась система з чотирьох колонок (Shodex KD-G, Shodex KD-804, Shodex KD-802.5 та Shodex KD-805L) термостатованих при 55 °С і під'єднаних до рефрактометра Optilab Rex (Wyatt Technology) термостатованого при 35 °С, УФ детектора Varian Prostar та багатокутового детектора розсіювання світла mini DAWN TREOS MALS (Wyatt Technology). Рухома фаза: 10 ммоль/л розчин LiBr у ДМФА зі швидкістю потоку 1,0 мл/хв. Значення M_n та \bar{D} визначені за допомогою MALS детектора.

Для визначення значень dn/dc використовувався диференціальний рефрактометр PSS DnDc-2010 ($\lambda = 620$ nm) термостатований при 35 °С та полімерні зразки з M_n близько 10000.

Мас-спектри полімерів були зареєстровані за допомогою прилада PerSeptive Biosystems Voyager Elite (Framingham, MA) з часо-пролітним детектором (прискорюючий потенціал 25 кВ) та MALDI іонізацією (нітрогеновий лазер: 337 нм, 3 нс). В якості матриці використовувався дітранол.

Рентгеноструктурні аналізи монокристалів здійснено при температурі 193 К або 100 К за допомогою дифрактометрів Bruker Каппа APEX II Quazar, Bruker AXS SMART APEX II або Bruker D8 VENTURE, оснащених 30 Вт джерелом $Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,71073$ Å) або $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,54178$ Å) випромінювання, з використанням φ - та ω - сканування. Дані були інтегровані за допомогою програми SAINT, емпірична корекція абсорбційних даних здійснена за допомогою SADABS [167]. Структура була розшифрована прямим методом за допомогою програми SHELXS-97 і оптимізована в анізотропному наближенні [168].

Увага! Під час більшості маніпуляцій використовуються або утворюються сірковмісні речовини з високою летучістю і інтенсивним неприємним запахом. У зв'язку з цим рекомендується використання витяжної шафи з хорошим потоком та негайна дезактивація забрудненого посуду жавелевою водою.

5.2. Синтез цільових сполук

5.2.1. Загальна методика синтезу сполук 2.4 а-ф

Розчин *n*-бутиллітію (4,0 мл, 6,4 ммоль) прикапують до розчину відповідного фосфіноксиду **2.1 c-f** (6,4 ммоль) в 50 мл абсолютного ТГФ при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (етанолу охолоджений рідким азотом), дозволяють температурі піднятися до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, і отриманий жовтий розчин перемішують протягом 1 год. Потім при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапують CS_2 (2 мл, 33 ммоль) і продовжують перемішування при кімнатній температурі протягом 30 хв. Червоно-коричневий розчин охолоджують до $10\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$ та додають відповідний алкілгалогенід (9,45 ммоль) із подальшим перемішуванням протягом 2 год. Отриманий темно-червоний розчин концентрують під зниженим тиском і залишок очищають за допомогою флеш хроматографії (система циклогексан – діетиловий етер 1:4), збираючи рожеву фракцію. Після випарювання на роторному випарювачі, продукт кристалізують з суміші ДХМ – пентан 1:10 або висушують до сталої маси у вакуумі.

(1-Фенілетил)(дифенілфосфорил)метандитіоат 2.4 а

Вихід 0,54 г (22 %). Рожеві кристали. ^1H ЯМР (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м.ч.): 1,74 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ Гц, $^5J_{\text{P,H}} = 0,9$ Гц, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 5,23 (к.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ Гц, $^4J_{\text{P,H}} = 2,1$ Гц, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 7,25–7,37 (м., 5H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 7,41–7,61 (м., 6H; 4-H, 5-H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$), 7,78–7,91 (м., 4H; 2-H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м.ч.): 24,9. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 1190,0 (P=O), 1097,1 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [MH^+]): знайдено — 383,0685, розраховано для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OS}_2\text{P}$ — 383,0693.

*(1-Фенілетил)(біс(*N,N*-діізопропіламіно)фосфорил)метандитіоат 2.4 б*

Вихід 2,33 г (85 %). Червоні кристали. ^1H ЯМР (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м.ч.): 1,09 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Гц, 6H; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1,23 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Гц, 6H; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1,25 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Гц, 6H; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1,29 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Гц, 6H; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1,67 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ Гц, $^5J_{\text{P,H}} = 0,7$ Гц, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 3,48–3,73 (м., 4H; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 5,04 (к.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, $^4J_{\text{P,H}} = 1,8$ Гц, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 7,09–7,48 (м., 5H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м.ч.): 20,3 (с.;

CH(CH₃)C₆H₅), 22,9 (д., ³J_{P,C} = 1,8 Гц; (CH₃)₂CH), 23,1 (д., ³J_{P,C} = 2,1 Гц; (CH₃)₂CH), 23,4 (д., ³J_{P,C} = 2,4 Гц; (CH₃)₂CH), 23,6 (д., ³J_{P,C} = 2,5 Гц; (CH₃)₂CH), 47,19 (д., ²J_{P,C} = 4,4 Гц; (CH₃)₂CH), 47,23 (д., ²J_{P,C} = 4,3 Гц; (CH₃)₂CH), 48,4 (д., ³J_{P,C} = 2,4 Гц; CH(CH₃)C₆H₅), 127,5 (с.; 3-C, C₆H₅), 128,1 (с.; 4-C, C₆H₅), 128,5 (с.; 2-C, C₆H₅), 141,4 (с.; 1-C, C₆H₅), 242,8 (д., ¹J_{P,C} = 126,2 Гц; CS₂); ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 14,9. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1218,0 (P=O), 1092,0 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [МН⁺]): знайдено — 429,2170, розраховано для C₂₁H₃₈N₂OS₂P — 429,2163.

(1-Фенілетил)(дициклогексилфосфорил)метандитіоат 2.4 с

Вихід 0,86 г (34 %). Рожеві кристали. ¹H ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 0,94–2,30 (м., 22H; C₆H₁₁), 1,67 (д., ³J_{H,H} = 7,1 Гц, 3H; CH(CH₃)C₆H₅), 5,20 (к.д., ³J_{H,H} = 7,1 Гц, ⁴J_{P,H} = 1,5 Гц, 1H; CH(CH₃)C₆H₅), 7,16–7,38 (м., 5H; CH(CH₃)C₆H₅); ¹³C{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 20,2 (с.; CH(CH₃)C₆H₅), 24,8 (д., J_{P,C} = 3,2 Гц; C₆H₁₁), 24,9 (д., J_{P,C} = 3,1 Гц; C₆H₁₁), 25,2 (д., J_{P,C} = 3,5 Гц; C₆H₁₁), 25,5–25,7 (м.; C₆H₁₁), 26,1–26,4 (м.; C₆H₁₁), 35,9 (д., J_{P,C} = 4,5 Гц; C₆H₁₁), 36,7 (д., J_{P,C} = 3,8 Гц; C₆H₁₁), 48,0 (д., ³J_{P,C} = 1,7 Гц; CH(CH₃)C₆H₅), 127,67 (с.; 3-C, C₆H₅), 127,72 (с.; 4-C, C₆H₅), 128,5 (с.; 2-C, C₆H₅), 140,2 (с.; 1-C, C₆H₅), 237,5 (д., ¹J_{P,C} = 52,8 Гц; CS₂); ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 51,4. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1164,3 (P=O), 1081,3 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [МН⁺]): знайдено — 395,1626, розраховано для C₂₁H₃₂OS₂P — 395,1632.

(1-Фенілетил)(ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метанадитіоат 2.4 d

Вихід 1,78 г (70 %). Рожева олія. ¹H ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 1,33–1,47 (м., 4H; 4-H, C₅H₁₀N), 1,47–1,64 (м., 8H; 3-H, C₅H₁₀N), 1,71 (д.д., ³J_{H,H} = 7,1 Гц, ⁵J_{P,H} = 0,6 Гц, 3H; CH(CH₃)C₆H₅), 2,94–3,16 (м., 8H; 2-H, C₅H₁₀N), 5,14 (к.д., ³J_{H,H} = 7,1 Гц, ⁴J_{P,H} = 1,7 Гц, 1H; CH(CH₃)C₆H₅), 7,20–7,41 (м., 5H; CH(CH₃)C₆H₅); ¹³C{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 20,3 (с.; CH(CH₃)C₆H₅), 24,5 (д., ⁴J_{P,C} = 0,6 Гц; 4-C, C₅H₁₀N), 24,6 (д., ⁴J_{P,C} = 0,6 Гц; 4-C, C₅H₁₀N), 25,7 (д., ³J_{P,C} = 4,8 Гц; 3-C, C₅H₁₀N), 25,8 (д., ³J_{P,C} = 5,0 Гц; 3-C, C₅H₁₀N), 45,49 (д., ²J_{P,C} = 6,2 Гц; 2-C, C₅H₁₀N), 45,51 (д., ²J_{P,C} = 6,2 Гц; 2-C, C₅H₁₀N), 48,6 (д., ³J_{P,C} = 2,4 Гц; CH(CH₃)C₆H₅), 127,6 (с.; 3-C, C₆H₅), 127,8 (с.; 4-C, C₆H₅), 128,5 (с.;

2-C, C₆H₅), 140,8 (с.; 1-C, C₆H₅), 235,0 (д., ¹J_{P,C} = 130,4 Гц; CS₂); ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 14,1. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1217,7 (P=O), 1083,5 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [МН⁺]): знайдено — 397,1538, розраховано для C₁₉H₃₀N₂OS₂P — 397,1537.

Метил-2-(((ди(піперидин-1-іл)фосфорил)карбонотіоїл)сульфаніл)пропаноат 2.4 e

Вихід 1,40 г (58 %). Рожева олія. ¹H ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 1,44–1,61 (м., 12H; 3-H, 4-H, C₅H₁₀N), 1,56 (д.д., ³J_{H,H} = 7,4 Гц, ⁵J_{P,H} = 1,0 Гц, 3H; CH(CH₃)CO₂CH₃), 2,92–3,19 (м., 8H; 2-H, C₅H₁₀N), 3,68 (с., 3H; CH(CH₃)CO₂CH₃), 4,61 (к.д., ³J_{H,H} = 7,3 Гц, ⁴J_{P,H} = 1,2 Гц, 1H; CH(CH₃)CO₂CH₃); ¹³C{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 15,9 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 24,6 (с.; 4-C, C₅H₁₀N), 25,8 (д., ³J_{P,C} = 4,9 Гц; 3-C, C₅H₁₀N), 25,9 (д., ³J_{P,C} = 5,0 Гц; 3-C, C₅H₁₀N), 45,62 (д., ²J_{P,C} = 4,4 Гц; 2-C, C₅H₁₀N), 45,64 (д., ²J_{P,C} = 4,4 Гц; 2-C, C₅H₁₀N), 46,6 (д., ³J_{P,C} = 2,6 Гц; CH(CH₃)CO₂CH₃), 52,8 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 171,1 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 235,5 (д., ¹J_{P,C} = 130,3 Гц; CS₂); ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 14,1. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1738,7 (C=O), 1217,9 (P=O), 1069,3 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [МН⁺]): знайдено — 379,1272, розраховано для C₁₅H₂₈N₂O₃S₂P — 379,1279.

Метил-2-(((дифенілфосфорил)карбонотіоїл)сульфаніл)пропаноат 2.4 f

Вихід 1,28 г (55 %). Рожева олія. ¹H ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 1,58 (д.д., ³J_{H,H} = 7,4 Гц, ⁵J_{P,H} = 0,8 Гц, 3H; CH(CH₃)CO₂CH₃), 3,68 (с., 3H; CH(CH₃)CO₂CH₃), 4,68 (к.д., ³J_{H,H} = 7,3 Гц, ⁴J_{P,H} = 1,4 Гц, 1H; CH(CH₃)CO₂CH₃), 7,39–7,50 (м., 4H; 3-H, (C₆H₅)₂P), 7,50–7,59 (м., 2H; 4-H, (C₆H₅)₂P), 7,77–7,88 (м., 4H; 2-H, (C₆H₅)₂P); ¹³C{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 16,0 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 46,8 (д., ³J_{P,C} = 2,4 Гц; CH(CH₃)CO₂CH₃), 53,0 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 128,5 (д., ³J_{P,C} = 12,6 Гц; 3-C, (C₆H₅)P), 128,6 (д., ³J_{P,C} = 12,7 Гц; 3-C, (C₆H₅)P), 128,9 (д., ¹J_{P,C} = 107,3 Гц; 1-C, (C₆H₅)P), 130,0 (д., ¹J_{P,C} = 106,7 Гц; 1-C, (C₆H₅)P), 132,4 (д., ²J_{P,C} = 9,4 Гц; 2-C, (C₆H₅)P), 132,6 (д., ²J_{P,C} = 9,1 Гц; 2-C, (C₆H₅)P), 132,8 (д., ⁴J_{P,C} = 2,8 Гц; 4-C, C₆H₅), 170,5 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 235,3 (д., ¹J_{P,C} = 74,8 Гц; CS₂); ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 22,9. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1737,6 (C=O),

1198,9 (P=O), 1095,5 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [МН⁺]): знайдено — 365,0441, розраховано для C₁₇H₁₈O₃S₂P — 365,0435.

5.2.2. Загальна методика синтезу сполук 2.7 і-і

Стехіометричні кількості натрію (0,46 г, 20 ммоль) та нафталену (2,56 г, 20 ммоль) у 50 мл абсолютного ТГФ перемішують за допомогою магнітної мішалки протягом 4 год. До отриманого темно-зеленого розчину при інтенсивному перемішуванні прикапують розчин трифенілстанілхлориду **2.5 а** (3,86 г, 10 ммоль) у 10 мл абсолютного ТГФ (*Увага! Реакція дуже екзотермічна, тому реагент слід додавати дуже повільно*) і продовжують перемішування протягом 1 год при кімнатній температурі. При цьому колір розчину змінюється з зеленого на оранжевий із утворенням осаду трифенілстанілнатрію. Потім при 0 °С прикапують CS₂ (2 мл, 33 ммоль), причому колір змінюється на вишнево-червоний, і продовжують перемішування протягом іще 1 год. Отриманий розчин трифенілстананкарбодитіоату натрію **2.6 а** розбавляють абсолютним ТГФ до об'єму близько 100 мл (кінцева концентрація 0,1 моль/л) і використовують у подальшому без додаткової обробки. Ця речовина досить стабільна та може тривалий час зберігатися в холодильнику.

Розчин трифенілстананкарбодитіоату натрію **2.6 а** (50 мл, 5 ммоль) прикапують при 0 °С та інтенсивному перемішуванні до відповідного алкілгалогеніду (6 ммоль), і продовжують перемішування протягом 2 год при кімнатній температурі. Потім розчин концентрують під зниженим тиском і залишок двічі промивають 20 мл холодного гексану для видалення нафталену та більшої частини органічних домішок. Червоний залишок очищають за допомогою флеш хроматографії (система пентан – етилацетат з градієнтом концентрації етилацетату від 1 % до 50 %), збираючи рожеву фракцію. Після концентрування під зниженим тиском, продукт кристалізують з відповідного розчинника (пентан для **2.7 а,b,f,j**, гексан для **2.7 g,h**, ацетон для **2.7 c,d**, киплячий ДХМ для **2.7 і**) або сушать у вакуумі до сталої маси (**2.7 е**).

Бензилтрифенілстананкарбодитіоат 2.7 а

Вихід 1,89 г (73 %). Рожеві кристали. ^1H ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): 4,43 (п.т., $^4J_{\text{Sn,H}} = 4,2$ Гц, 2H; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6,93 (м., 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,09–7,19 (м., 9H; 3-H, 4-H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 7,57–7,81 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 50,7$ Гц, 6H; 2-H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): 38,8 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 12,4$ Гц; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 127,5 (с.; 3-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 128,7 (с.; 4-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 129,1 (п.т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 55,9$ Гц; 2-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 129,5 (с.; 2-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 129,8 (п.т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,1$ Гц; 4-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 135,7 (с.; 1-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 137,4 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 38,6$ Гц; 3-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 137,8 (п.т., $^1J_{\text{Sn,C}} = 548$ Гц; 1-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 264,7 (с; CS_2); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): -191,0. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 1046,6 (C=S). МСВР (CI, CH_4 , m/z [MH^+]): знайдено — 515,0245, розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{S}_2\text{Sn}$ — 515,0259.

(1-Фенілетил)трифенілстананкарбодитіоат 2.7 б

Вихід 1,49 г (56 %). Рожеві кристали. ^1H ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): 1,44 (м., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, $^5J_{\text{Sn,H}} = 3,5$ Гц, 3H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 5,84 (м., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, $^4J_{\text{Sn,H}} = 7,3$ Гц, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 6,90–7,08 (м., 5H; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 7,09–7,19 (м., 9H; 3-H, 4-H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 7,57–7,81 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 51,9$ Гц, 6H; 2-H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): 20,0 (с.; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 46,3 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 13,3$ Гц; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 127,6 (с.; 4-C, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 128,0 (с.; 2-C, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 128,8 (с.; 3-C, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 129,1 (п.т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 54,3$ Гц; 2-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 129,8 (п.т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,1$ Гц; 4-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 137,4 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 38,6$ Гц; 3-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 138,0 (п.т., $^1J_{\text{Sn,C}} = 546$ Гц; 1-C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 141,3 (с.; 1-C, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 264,0 (с., CS_2); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): -192,7. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 1040,5 (C=S). МСВР (CI, CH_4 , m/z [MH^+]): знайдено — 533,0482, розраховано для $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{S}_2\text{Sn}$ — 533,0420.

(4-Нітробензил)трифенілстананкарбодитіоат 2.7 в

Вихід 2,70 г (80 %). Червоні кристали. ^1H ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): 4,18 (с., 2H; 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 6,58 (м., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, $^6J_{\text{Sn,H}} = 4,5$ Гц, 2H; 2-H, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 7,13–7,22 (м., 9H; 3-H, 4-H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$), 7,57 (м., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, $^7J_{\text{Sn,H}} = 4,5$ Гц, 2H; 3-H, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 7,60–7,82 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 51,6$ Гц, 6H; 2-H,

(C₆H₅)₃Sn); ¹³C{¹H} ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): 37,2 (п.т., ³J_{Sn,C} = 12,4 Гц; 4-NO₂C₆H₄CH₂), 123,6 (с.; 2-C, 4-NO₂C₆H₄CH₂), 129,3 (п.т., ²J_{Sn,C} = 54,8 Гц; 2-C, (C₆H₅)₃Sn), 129,8 (с.; 3-C, 4-NO₂C₆H₄CH₂), 130,1 (п.т., ⁴J_{Sn,C} = 12,2 Гц; 4-C, (C₆H₅)₃Sn), 137,4 (п.т., ³J_{Sn,C} = 38,8 Гц; 3-C, (C₆H₅)₃Sn), 137,5 (п.т., ¹J_{Sn,C} = 547 Гц; 1-C, (C₆H₅)₃Sn), 142,8 (с.; 1-C, 4-NO₂C₆H₄CH₂), 147,3 (с.; 4-C, 4-NO₂C₆H₄CH₂), 264,8 (с.; CS₂); ¹¹⁹Sn{¹H} ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): -187,2. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1044,0 (C=S). МСВР (CI, CH₄, m/z [MH⁺]): знайдено — 564,0101, розраховано для C₂₆H₂₂NO₂S₂Sn — 564,0114.

(4-Флуоробензил)трифенілстананкарбодитіоат 2.7 d

Вихід 2,06 г (77 %). Рожеві кристали. ¹H ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): 4,29 (с., 2H; 4-FC₆H₄CH₂), 6,48–6,62 (м., 2H; 2-H, 4-FC₆H₄CH₂), 6,65–6,75 (м., 2H; 3-H, 4-FC₆H₄CH₂), 7,11–7,24 (м., 9H; 3-H, 4-H, (C₆H₅)₃Sn), 7,56–7,85 (м., ³J_{Sn,H} = 51,0 Гц, 6H; 2-H, (C₆H₅)₃Sn); ¹³C{¹H} ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): 37,8 (п.т., ³J_{Sn,C} = 12,4 Гц; 4-FC₆H₄CH₂), 115,5 (д., ²J_{F,C} = 21,5 Гц; 3-C, 4-FC₆H₄CH₂), 129,1 (п.т., ²J_{Sn,C} = 55,8 Гц; 2-C, (C₆H₅)₃Sn), 129,9 (п.т., ⁴J_{Sn,C} = 12,2 Гц; 4-C, (C₆H₅)₃Sn), 131,1 (д., ³J_{F,C} = 8,1 Гц; 2-C, 4-FC₆H₄CH₂), 131,4 (д., ⁴J_{F,C} = 3,3 Гц; 1-C, 4-FC₆H₄CH₂), 137,4 (п.т., ³J_{Sn,C} = 38,7 Гц; 3-C, (C₆H₅)₃Sn), 137,7 (п.т., ¹J_{Sn,C} = 548 Гц; 1-C, (C₆H₅)₃Sn), 162,4 (д., ¹J_{F,C} = 246 Гц; 4-C, 4-FC₆H₄CH₂), 265,0 (с.; CS₂); ¹⁹F{¹H} ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): -115,6; ¹¹⁹Sn{¹H} ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): -190,4. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1050,0 (C=S). МСВР (CI, CH₄, m/z [MH⁺]): знайдено — 537,0179, розраховано для C₂₆H₂₂FS₂Sn — 537,0169.

Метил-2-(((трифенілстаніл)карбонотіоїл)сульфаніл)пропаноат 2.7 e

Вихід 1,88 г (74 %). Рожева олія. ¹H ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): 1,26 (м., ³J_{H,H} = 7,1 Гц, ⁵J_{Sn,H} = 3,8 Гц, 3H; CH(CH₃)CO₂CH₃), 3,19 (с., 3H; CO₂CH₃), 5,29 (м., ³J_{H,H} = 7,3 Гц, ⁴J_{Sn,H} = 5,9 Гц, 1H; CH(CH₃)CO₂CH₃), 7,12–7,17 (м., 9H; 3-H, 4-H, (C₆H₅)₃Sn), 7,54–7,78 (м., ³J_{Sn,H} = 52,5 Гц, 6H; 2-H, (C₆H₅)₃Sn); ¹³C{¹H} ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °C, δ, м.ч.): 16,0 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 43,9 (п.т., ³J_{Sn,C} = 13,2 Гц; CH(CH₃)CO₂CH₃), 52,0 (с.; CH(CH₃)CO₂CH₃), 129,2 (п.т.,

$^2J_{\text{Sn,C}} = 55,0$ Гц; 2-C, (C₆H₅)₃Sn), 129,9 (п.т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,2$ Гц; 4-C, (C₆H₅)₃Sn), 137,4 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 39,5$ Гц; 3-C, (C₆H₅)₃Sn), 137,6 (п.т., $^1J_{\text{Sn,C}} = 541$ Гц; 1-C, (C₆H₅)₃Sn), 170,7 (с.; CO₂CH₃), 263,3 (с.; CS₂); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °С, δ, м.ч.): -186,6. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1743,4 (C=O), 1046,4 (C=S). МСВР (СІ, СН₄, m/z [МН⁺]): знайдено — 511,0178, розраховано для C₂₃H₂₃O₂S₂Sn — 511,0157.

(Ціанометил)трифенілстананкарбодитіоат 2.7 f

Вихід 1,60 г (69 %). Рожева нестійка олія. ^1H ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 4,23 (п.т., $^4J_{\text{Sn,H}} = 2,3$ Гц, 2H; CH₂CN), 7,46–7,62 (м., 9H; 3-H, 4-H, (C₆H₅)₃Sn), 7,64–7,85 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 53,5$ Гц, 6H; 2-H, (C₆H₅)₃Sn); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): 17,9 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 12,6$ Гц; CH₂CN), 114,4 (с.; CH₂CN), 129,2 (п.т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 57,1$ Гц; 2-C, (C₆H₅)₃Sn), 130,2 (п.т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,3$ Гц; 4-C, (C₆H₅)₃Sn), 136,4 (с.; 1-C, (C₆H₅)₃Sn), 137,1 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 38,6$ Гц; 3-C, (C₆H₅)₃Sn), 170,7 (с.; CO₂CH₃), 262,6 (с.; CS₂); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl₃, 25 °С, δ, м.ч.): -179,5.

*Бензилтри-*n*-толілстананкарбодитіоат 2.7 g*

Вихід 1,58 г (57 %). Фіолетові кристали. ^1H ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °С, δ, м.ч.): 2,09 (с., 9H; CH₃C₆H₄), 4,46 (п.т., $^4J_{\text{Sn,H}} = 4,3$ Гц, 2H; CH₂C₆H₅), 6,91–6,96 (м., 5H; CH₂C₆H₅), 7,02 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,3$ Гц, 6H, 3-H, (4-CH₃C₆H₄)₃Sn), 7,69 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 43,4$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Гц, 6H; 2-H, (4-CH₃C₆H₄)₃Sn); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °С, δ, м.ч.): 21,4 (п.т., $^5J_{\text{Sn,C}} = 6,1$ Гц; CH₃C₆H₄), 38,9 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 12,2$ Гц; CH₂C₆H₅), 127,4 (с.; 4-C, CH₂C₆H₅), 128,7 (с.; 2-C, CH₂C₆H₅), 129,5 (с.; 3-C, CH₂C₆H₅), 130,0 (п.т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 57,4$ Гц; 2-C, (4-CH₃C₆H₄)₃Sn), 134,4 (с.; 1-C, (4-CH₃C₆H₄)₃Sn), 137,4 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 40,7$ Гц; 3-C, (4-CH₃C₆H₄)₃Sn), 137,5 (с.; 1-C, CH₂C₆H₅), 139,5 (п.т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,1$ Гц; 4-C, (4-CH₃C₆H₄)₃Sn), 266,3 (с.; CS₂); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °С, δ, м.ч.): -181,3. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1040,1 (C=S). МСВР (СІ, СН₄, m/z [МН⁺]): знайдено — 559,0730, розраховано для C₂₉H₂₉S₂Sn — 559,0727.

*(1-Фенілетил)три-*n*-толілстананкарбодитіоат 2.7 h*

Вихід 1,25 г (44 %). Фіолетові кристали. ^1H ЯМР (толуен-*d*₈, 25 °С, δ, м.ч.): 1,47 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 3H; CH(CH₃)C₆H₅), 2,08 (с., 9H; CH₃C₆H₄), 5,86 (м.,

$^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, $^4J_{\text{Sn,H}} = 7,0$ Гц, 1H; $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 6,91–6,98 (м., 5H; $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5$), 7,01 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,4$ Гц, 6H; 3- $\underline{\text{H}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$), 7,67 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 51,0$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Гц, 6H; 2- $\underline{\text{H}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): 20,1 (с.; $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 21,4 (п.т., $^5J_{\text{Sn,C}} = 6,0$ Гц; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$), 46,3 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 13,2$ Гц; $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 127,5 (с.; 4- $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 128,1 (с.; 2- $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 128,8 (с.; 3- $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 130,0 (п.т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 56,1$ Гц; 2- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$), 134,5 (с.; 1- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$), 137,4 (п.т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 40,3$ Гц; 3- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$), 139,4 (п.т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,3$ Гц; 4- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$), 141,4 (с.; 1- $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 265,5 (с.; $\underline{\text{C}}\text{S}_2$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (толуен- d_8 , 25 °С, δ , м.ч.): -182,9. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 1044,1 (C=S). МСВР (CI, CH_4 , m/z [MH^+]): знайдено — 571,0887, розраховано для $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{S}_2\text{Sn}$ — 571,0885.

(Трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоат 2.7 і

Вихід 3,26 г (84 %). Рожеві кристали. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 60 °С, δ , м.ч.): 7,00–7,28 (м., 18H; 3- $\underline{\text{H}}$, 4- $\underline{\text{H}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{Sn}$), 7,50–7,85 (м., 12H; 2- $\underline{\text{H}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{Sn}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 60 °С, δ , м.ч.): 129,2 (с.; 4- $\underline{\text{C}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{Sn}$), 129,7 (с.; 3- $\underline{\text{C}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{SnCS}$), 129,8 (с.; 3- $\underline{\text{C}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{SnC=S}$), 137,2 (п.т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 44,6$ Гц; 2- $\underline{\text{C}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{SnS}$), 137,5 (п.т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 41,0$ Гц; 2- $\underline{\text{C}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{SnC=S}$), 138,8 (с.; 1- $\underline{\text{C}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{SnS}$), 140,0 (с.; 1- $\underline{\text{C}}$, $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\text{SnC=S}$), 234,1 (с.; $\underline{\text{C}}=\text{S}$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 60 °С, δ , м.ч.): -177,3 (с.; $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\underline{\text{Sn}}\text{C=S}$), -105,0 (с.; $(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3\underline{\text{Sn}}\text{S}$). ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 1038,5 (C=S). МСВР (CI, CH_4 , m/z [MH^+]): знайдено — 777,9904, розраховано для $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{S}_2\text{Sn}_2$ — 777,9932.

*(Три-*n*-толілстаніл)три-*n*-толілстананкарбодитіоат 2.7 j*

Вихід 3,31 г (77 %). Рожеві кристали. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 2,04 (п.т., $^6J_{\text{Sn,H}} = 2,1$ Гц; 9H, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnS}$), 2,06 (п.т., $^6J_{\text{Sn,H}} = 2,1$ Гц, 9H, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnC=S}$), 6,92–7,08 (м., 12H; 2- $\underline{\text{H}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$), 7,55–7,85 (м., 12H; 3- $\underline{\text{H}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 21,42 ($(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnS}$), 21,46 ($(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnC=S}$), 130,0 (3- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{Sn}$), 135,2 (4- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnS}$), 136,3 (4- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnC=S}$), 137,3 (2- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnS}$), 137,5 (2- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnC=S}$), 138,7 (1- $\underline{\text{C}}$, $(4-\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_4)_3\text{SnS}$),

139,4 (1-C, (4-CH₃C₆H₄)₃SnC=S), 226,2 (C=S); ¹¹⁹Sn{¹H} ЯМР (C₆D₆, 25 °C, δ, м.ч.): -169,2 (с., (4-CH₃C₆H₄)₃SnC=S), -96,9 (с., (4-CH₃C₆H₄)₃SnS). ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 1038,0 (C=S). МСВР (Cl, CH₄, m/z [MH⁺]): знайдено — 863,0794, розраховано для C₄₃H₄₃S₂Sn₂ — 863,0850.

5.2.3. Спроба синетзу біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів

Суміш триарилстанілхлориду (2 ммоль), N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміну (TMEDA) (0,3 мл, 2 ммоль) та літію (28 мг, 4 ммоль) у 10 мл сухого ТГФ перемішують при 45 °C до повної гомогенізації. Потім прикапують CS₂ (0,36 мл, 6 ммоль) при 0 °C і реакційну суміш перемішують додаткові 30 хв при кімнатній температурі. Отриманий розчин додають до охолодженого розчину йоду (2,54 г, 1 ммоль) у 10 мл сухого ТГФ при перемішуванні. При цьому температура реакційної суміші негайно підвищується до 25–30 °C, а колір змінюється на рожевий. Після концентрування під зниженим тиском, залишок очищають за допомогою флеш хроматографії (система пентан – етилацетат із градієнтом концентрації етилацетату від 1 % до 50 %), збираючи рожеву фракцію.

Виходи: **2.7 i** (0,65 г, 84 %), **2.7 j** (0,66 г, 77 %).

5.2.4. ((Три-*n*-толілстанілсульфаніл)(трифенілстаніл)метил)трифенілстананкарбодитіоат **2.10**

Суміш трифенілстанілхлориду **2.5 a** (1,16 г, 3 ммоль), TMEDA (0,5 мл, 3,33 ммоль) та літію (42 мг, 6 ммоль) у 10 мл сухого ТГФ перемішують при 45 °C до повної гомогенізації. Потім прикапують CS₂ (0,54 мл, 9 ммоль) при 0 °C і реакційну суміш перемішують додаткові 30 хв при кімнатній температурі. Отриманий розчин прикапують при 0 °C та інтенсивному перемішуванні до розчину три-*n*-толілстанілхлориду (1,29 г, 3 ммоль) у 10 мл сухого ТГФ, і продовжують перемішування протягом ночі при кімнатній температурі. Потім розчин концентрують під зниженим тиском і очищають за допомогою флеш

хроматографії (система пентан – етилацетат із градієнтом концентрації етилацетату від 1 % до 50 %), збираючи рожеву фракцію. Після концентрування під зниженим тиском, продукт кристалізують із суміші пентану та ДХМ.

Вихід 0,95 г (52 %). Рожеві кристали. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 7,65–7,40 (м., 6H; 2-H, (4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sn}$), 7,43–7,19 (м., 30H, (C_6H_5) $_3\text{Sn}$), 7,06–6,98 (м., 6H; 3-H, (4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sn}$), 5,12 (с., 1H, CH), 2,30 (с., 9H, (4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sn}$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): –192,3 (Ph_3SnCS_2), –133,0 (Ph_3SnCH), –38,8 ($p\text{-Tol}_3\text{Sn}$).

5.2.5. (Бензилсульфаніл)трифенілстанан 2.13

Суміш бензилмеркаптану (0,75 г, 6 ммоль), ТБАБ (1,6 г, 5 ммоль), K_2CO_3 (2,07 г, 15 ммоль) та трифенілстанілхлориду **2.6 а** (1,93 г, 5 ммоль) у 25 мл сухого ДМФА перемішують протягом ночі при кімнатній температурі. Потім реакційну суміш виливають в 200 мл деіонізованої води, фільтрують, промивають холодним етанолом і очищають перекристалізацією з етанолу.

Вихід 2,0 г (85 %). Безбарвні кристали. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 3,78 (т., $^3J_{\text{Sn,H}} = 38,3$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,06–7,18 (м., 14H; 3-H, 4-H, (C_6H_5) $_3\text{Sn}$ та $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,46–7,68 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 55,1$ Гц, 6H; 2-H, (C_6H_5) $_3\text{Sn}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 31,7 (т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 15,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 126,9 (с.; 4-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 128,5 (с.; 2-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 128,9 (с.; 3-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 129,1 (т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 56,7$ Гц; 2-C, (C_6H_5) $_3\text{Sn}$), 129,8 (т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,7$ Гц; 4-C, (C_6H_5) $_3\text{Sn}$), 137,0 (т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 43,2$ Гц; 3-C, (C_6H_5) $_3\text{Sn}$), 137,8 (с.; 1-C, (C_6H_5) $_3\text{Sn}$), 142,1 (с.; 1-C, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): –52,9.

5.2.6. Біс(трифенілстаніл)сульфід 2.14

Розчин Na_2S (0,195 г, 2,5 ммоль), трифенілстанілхлориду **2.6 а** (1,93 г, 5 ммоль) та ТБАБ (1,6 г, 5 ммоль) у 25 мл сухого ДМФА перемішують протягом ночі при кімнатній температурі. Потім реакційну суміш виливають в 200 мл

деіонізованої води, фільтрують, промивають холодним етанолом і очищають перекристалізацією з гексану.

Вихід 1,6 г (87 %). Безбарвні кристали. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 6,98–7,12 (м., 18H; 3-H, 4-H, C_6H_5), 7,39–7,60 (м., $^3J_{\text{Sn,H}} = 55,4$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7,47$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 1,73$ Гц, 12H; 2-H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 128,8 (т., $^2J_{\text{Sn,C}} = 57,3$ Гц; 2-C, C_6H_5), 129,5 (т., $^4J_{\text{Sn,C}} = 12,5$ Гц; 4-C, C_6H_5), 136,9 (т., $^3J_{\text{Sn,C}} = 44,2$ Гц; 3-C, C_6H_5), 139,5 (с.; 1-C, C_6H_5); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 25 °С, δ , м.ч.): –51,9.

5.2.7. 3-(4-Амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2H-хромен-2-он 4.5

Розчин 4-нітрофенілацетонітрилу **4.1** (8,4 г, 51,75 ммоль), 4-(діетиламіно)-саліцилового альдегіду **4.2** (10 г, 51,75 ммоль) та піперидину (0,1 мл, 1 ммоль) у 150 мл етанолу перемішують при кімнатній температурі протягом 24 год. Отриману фіолетово-червону суспензію концентрують під зниженим тиском до об'єму близько 50 мл, додають 100 мл концентрованої соляної кислоти та кип'ятять реакційну суміш зі зворотнім холодильником протягом 15 хв, що супроводжується зміною кольору на оранжевий. Після охолодження до кімнатної температури, до розчину додають $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 г, 220 ммоль), кип'ятять зі зворотнім холодильником протягом 1 год та перемішують іще 4 год при кімнатній температурі. Отриманий розчин нейтралізують концентрованим розчином NaOH , випарюють досуха за допомогою роторного випарювача та екстрагують сухий залишок гарячим етилацетатом. Після концентрування отриманого розчину під зниженим тиском, продукт кристалізують з етилацетату.

Вихід 11 г (69 %). Оранжеві кристали. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 1,20 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 6H; CH_2CH_3), 3,41 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 4H; CH_2CH_3), 4,04–3,40 (розш., 2H; NH_2), 6,52 (д., $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$ Гц, 1H; 8-H, кумарин), 6,57 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$ Гц, 1H; 6-H, кумарин), 6,72 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,7$ Гц, 2H; 3-H, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 7,27 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,6$ Гц, 1H; 5-H, кумарин), 7,52 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,7$ Гц, 2H; 2-H, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 7,59 (с., 1H; 4-H, кумарин); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.):

12,6 (CH_2CH_3), 44,9 (CH_2CH_3), 97,2 (8- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 108,9 (6- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 109,5 (4'- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 114,9 (3- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 121,2 (1- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 126,0 (3- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 128,6 (5- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 129,4 (1- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 138,7 (4- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 146,3 (4- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 150,1 (7- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 155,9 (8'- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 162,1 (2- $\underline{\text{C}}$, кумарин). ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3352,8 (NH_2 асим.), 3444,1 (NH_2 сим.), 1688,4 ($\text{C}=\text{O}$). МСВР (ESI, 30 В, m/z [MH^+]): знайдено — 309,1607, розраховано для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$ — 309,1603.

5.2.8. 2-Бromo-*N*-(4-(7-(діетиламіно)-2-оксо-2*H*-хромен-3-іл)феніл)пропанамід 4.6

До розчину 3-(4-амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2*H*-хромен-2-ону **4.5** (7,71 г, 25 ммоль) та триетиламіну (4,15 мл, 30 ммоль) у 100 мл абсолютного ТГФ при 0 °С та інтенсивному перемішуванні прикачують 2-бромпропіонілбромід (3,15 мл, 30 ммоль) і перемішують отриману суміш протягом 3 год при кімнатній температурі. Отриману суспензію випарюють досуха за допомогою роторного випарювача та розтирають залишок із 200 мл деіонізованої води. Осад відфільтровують, промивають водним етанолом та перекристалізують із етанолу.

Вихід 9,6 г (86 %). Оранжеві кристали. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 1,13 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Гц, 6H; CH_2CH_3), 1,77 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 6,7$ Гц, 3H; CH_3CHBr), 3,44 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Гц, 4H; CH_2CH_3), 4,73 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Гц, 1H; CH_3CHBr), 6,55 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 2,2$ Гц, 1H; 8- $\underline{\text{H}}$, кумарин), 6,72 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,9$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$ Гц, 1H; 6- $\underline{\text{H}}$, кумарин), 7,50 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,9$ Гц, 1H; 5- $\underline{\text{H}}$, кумарин), 7,65 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 9,0$ Гц, 2H; 3- $\underline{\text{H}}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$), 7,70 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 9,0$ Гц, 2H; 2- $\underline{\text{H}}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$), 8,05 (с., 1H; 4- $\underline{\text{H}}$, кумарин), 10,42 (с., 1H; NH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 25 °С, δ , м.ч.): 12,3 (CH_2CH_3), 21,4 (CH_3CHBr), 44,1 (CH_2CH_3), 44,5 (CH_3CHBr), 96,1 (8- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 108,5 (4'- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 109,1 (6- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 118,3 (3- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 118,9 (3- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 128,4 (2- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 129,5 (5- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 130,9 (1- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 137,9 (4- $\underline{\text{C}}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 140,4 (4- $\underline{\text{C}}$, кумарин), 150,3 (7- $\underline{\text{C}}$, кумарин),

155,7 (8'-C, кумарин), 160,5 (2-C, кумарин), 167,4 (CH_3CHBrCO). ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3318,3 (N-H), 1688,4 (C=O, кумарин), 1677,6 (C=O, амід). МСВР (ESI, 30 В, m/z [MH^+]): знайдено — 445,0940, розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{O}_3$ — 445,0953.

5.2.9. (1-((4-(7-(Діетиламіно)-2-оксо-2*H*-хромен-3-іл)феніл)аміно)-1-оксопропан-2-іл)-*O*-етилкарбондитіоат 4.7

Суспензію *O*-етилксантогенату калію (2,4 г, 15 ммоль) та 2-бromo-*N*-(4-(7-(діетиламіно)-кумарин-3-іл)феніл)пропанаміду **4.6** (4,44 г, 10 ммоль) у 50 мл абсолютного етилацетату перемішують при кімнатній температурі протягом доби. Потім реакційну суміш розбавляють 50 мл ДХМ, відфільтровують через целіт і концентрують за допомогою роторного випарювача. Отриманий залишок очищають за допомогою флеш хроматографії (система ДХМ – метанол 8:2) та кристалізують із суміші етанол – етилацетат.

Вихід 3,4 г (70 %). Оранжеві кристали. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 1,22 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 6H; NCH_2CH_3), 1,43 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 3H; OCH_2CH_3), 1,64 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,4$ Гц, 3H; CH_3CHBr), 3,42 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 4H; NCH_2CH_3), 4,49 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Гц, 1H; CH_3CHBr), 4,68 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 3H; OCH_2CH_3), 6,52 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 2,4$ Гц, 1H; 8-H, кумарин), 6,59 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$ Гц, 1H; 6-H, кумарин), 7,31 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, 1H; 5-H, кумарин), 7,56 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, 2H; 3-H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$), 7,67 (с., 1H; 4-H, кумарин), 7,68 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, 2H; 2-H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$), 8,42 (с., 1H; NH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 12,6 (NCH_2CH_3), 13,9 (OCH_2CH_3), 16,2 (CH_3CHBr), 45,0 (NCH_2CH_3), 48,5 (CH_3CHBr), 71,4 (OCH_2CH_3), 97,2 (8-C, кумарин), 109,1 (6-C, кумарин), 109,3 (4'-C, кумарин), 119,7 (3-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 120,2 (3-C, кумарин), 128,96 (2-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 129,03 (5-C, кумарин), 132,1 (1-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 137,3 (4-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 140,2 (4-C, кумарин), 150,6 (7-C, кумарин), 156,3 (8'-C, кумарин), 161,8 (2-C, кумарин), 169,2 (CH_3CHBrCO), 214,5 ($\text{C}=\text{S}$). ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3327,7 (NH), 1685,4 (C=O, кумарин), 1612,9 (C=O, амід), 1043,9 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [MH^+]): знайдено — 485,1568, розраховано для $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ — 485,1569.

5.2.10. (1-((4-(7-(Діетиламіно)-2-оксо-2*H*-хромен-3-іл)феніл)аміно)-1-оксопропан-2-іл)(ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат 4.8

Розчин *n*-бутиллітію (4,7 мл, 7,5 ммоль) прикапують до розчину ди(піперидин-1-іл)фосфіноксиду **2.1 f** (1,62 г, 7,5 ммоль) у 50 мл абсолютного ТГФ при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, дозволяють температурі піднятися до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, і отриманий жовтий розчин перемішують протягом іще 1 год. Потім при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапують CS_2 (3 мл, 50 ммоль) і продовжують перемішування при кімнатній температурі протягом 30 хв. Отриманий червоно-коричневий розчин прикапують при $10\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$ і інтенсивному перемішуванні до 2-бromo-*N*-(4-(7-(діетиламіно)-2-оксо-2*H*-хромен-3-іл)феніл)пропанаміду **4.6** (2,22 г, 5 ммоль) і продовжують перемішування протягом 14 год. Отриманий коричневий розчин концентрують під зниженим тиском і залишок очищають за допомогою флеш хроматографії (система ДХМ – метанол 1:4), збираючи червону фракцію. Після упарювання, продукт кристалізують із суміші гептан – етилацетат.

Вихід 1,6 г (50 %). Червоні кристали. ^1H ЯМР (ДМСO- d_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м.ч.): 1,21 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 6H; CH_2CH_3), 1,41–1,64 (м., 12H; 3-H, 4-H, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$), 1,68 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ Гц, $^5J_{\text{P,H}} = 0,8$ Гц, 3H; CH_3CHS), 2,98–3,14 (м., 8H; 2-H, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$), 3,42 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 4H; CH_2CH_3), 4,79 (к.д., $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Гц, $^4J_{\text{P,H}} = 0,9$ Гц, 1H; CH_3CHS), 6,51 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 2,3$ Гц, 1H; 8-H, кумарин), 6,58 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$ Гц, 1H; 6-H, кумарин), 7,50 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,9$ Гц, 1H; 5-H, кумарин), 7,50 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, 2H; 3-H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$), 7,65 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, 2H; 2-H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$), 7,66 (с., 1H; 4-H, кумарин), 8,42 (с., 1H; NH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСO- d_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ , м.ч.): 12,6 (с.; CH_2CH_3), 15,4 (с.; CH_3CHS), 24,5 (д., $^4J_{\text{P,C}} = 4,4$ Гц; 4-C, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$), 25,9 (п.т., $^3J_{\text{P,C}} = 5,1$ Гц; 3-C, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$), 45,0 (с.; CH_2CH_3), 45,8 (с.; 2-C, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$), 47,6 (с.; CH_3CHS), 97,2 (с.; 8-C, кумарин), 109,1 (с.; 6-C, кумарин), 109,2 (с.; 4'-C, кумарин), 119,7 (с.; 3-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 120,1 (с.; 3-C, кумарин), 128,95 (с.; 2-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 129,04 (с.; 5-C, кумарин), 132,1 (с.; 1-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}_2$), 137,2 (с.; 4-C, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NH}$), 140,2 (с.; 4-C, кумарин), 150,6 (с.; 7-C, кумарин), 156,3 (с.; 8'-C, кумарин), 161,8 (с.; 2-C, кумарин),

167,9 (с.; $\text{CH}(\text{CH}_3)\underline{\text{C}}\text{O}$), 234,5 (д., $^1J_{\text{P,C}} = 232,7$ Гц; $\underline{\text{C}}\text{S}_2$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 14,8. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 3246,0 (N-H), 1712,0 (C=O, амід), 1678,3 (C=O, кумарин), 1211,9 (P=O), 1066,5 (C=S). МСВР (ESI, 30 В, m/z [MH^+]): знайдено — 655,2534, розраховано для $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{P}$ — 655,2542.

5.2.11. 7-(Діетиламіно)-2-етокси-3-(4-нітрофеніл)-2H-бензо[e][1,2]оксафосфінін-2-оксид 4.11

Розчин 4-(діетиламіно)саліцилового альдегіду **4.2** (0,97 г, 5 ммоль), діетил(4-нітробензил)фосфонату **4.9** (1,37 г, 5 ммоль) та піперидину (0,01 мл, 0,1 ммоль) у 25 мл толуену перемішують протягом 14 год при кімнатній температурі, а потім кип'ятять із насадкою Діна-Старка протягом 6 год. Після випарювання розчинника за допомогою роторного випарювача, сухий залишок очищають за допомогою флеш хроматографії (система пентан – етилацетат 7:3) та кристалізують із етилацетату.

Вихід 1,4 г (70 %). Фіолетові кристали. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 1,20 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 6H; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1,26 (т.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, $^4J_{\text{P,H}} = 0,4$ Гц, 3H; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3,40 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$ Гц, 4H; $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 4,12 (к.д., $^3J_{\text{P,H}} = 8,7$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 1H; $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 4,15 (к.д., $^3J_{\text{P,H}} = 8,7$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 1H; $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 6,36 (д., $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$ Гц, 1H; 8-H), 6,44 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$ Гц, 1H; 6-H), 7,18 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,8$ Гц, 1H; 5-H), 7,53 (д., $^3J_{\text{P,H}} = 38,9$ Гц, 1H; 4-H), 7,83–7,89 (м., 2H; 2-H, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 8,16–8,22 (м., 2H; 3-H, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 12,6 (с.; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$), 16,4 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 6,3$ Гц; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$), 44,9 (с.; $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 63,3 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 6,9$ Гц; $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 99,9 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 7,7$ Гц; 8-C), 107,8 (с.; 6-C), 109,5 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 16,3$ Гц; 4'-C), 116,1 (д., $^1J_{\text{P,C}} = 172,9$ Гц; 3-C), 124,2 (с.; 2-C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 127,1 (д., $^4J_{\text{P,C}} = 7,3$ Гц; 3-C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 132,1 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 1,4$ Гц; 5-C), 142,1 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 5,5$ Гц; 4-C), 142,5 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 11,4$ Гц; 1-C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 146,7 (с.; C- NO_2), 150,9 (д., $^4J_{\text{P,C}} = 1,9$ Гц; 7-C), 153,7 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 8,6$ Гц; 8'-C); ^{31}P ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 9,5 (д.т.,

$^3J_{\text{H,P}} = 38,9$ Гц, $^3J_{\text{H,P}} = 9,0$ Гц). МСВР (ESI, 30 В, m/z [MH^+]): знайдено — 403,1423, розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ — 403,1423.

5.2.12. 3-(4-Амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2-етокси-2*H*-бензо[*e*][1,2]оксафосфінін-2-оксид 4.12

До розчину 7-(діетиламіно)-3-(4-нітрофеніл)-2-етокси-2*H*-бензо[*e*][1,2]оксафосфінін-2-оксиду **4.11** (0,40 г, 1 ммоль) у 20 мл етанолу додають $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,97 г, 4,25 ммоль), кип'ятять протягом 1 год і перемішують іще 14 год при кімнатній температурі. Отриманий розчин нейтралізують концентрованим розчином NaOH , екстрагують етилацетатом і очищають продукт за допомогою флеш хроматографії (система ДХМ – метанол 8:2).

Вихід 0,26 г (70 %). Оранжевий аморфний порошок. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 1,19 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 6H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1,24 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3,39 (к., $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ Гц, 4H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 4,08 (к.д., $^3J_{\text{P,H}} = 8,8$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Гц, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,31–4,59 (розш., 2H; NH_2), 6,41 (д., $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$ Гц, 1H; 8-H), 6,47 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,6$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$ Гц, 1H; 6-H), 6,77 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Гц, 2H; 3-H, 4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7,15 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,7$ Гц, 1H; 5-H), 7,29 (д., $^3J_{\text{P,H}} = 40,8$ Гц, 1H; 4-H), 7,48 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 8,6$ Гц, $^4J_{\text{P,H}} = 1,3$ Гц, 2H; 2-H, 4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 12,4 (с.; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 16,1 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 6,6$ Гц; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 44,6 (с.; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 63,1 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 6,8$ Гц; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 99,7 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 7,6$ Гц; 8-C), 107,5 (с.; 6-C), 109,9 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 16,8$ Гц; 4'-C), 116,1 (с.; 3-C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$), 118,0 (д., $^1J_{\text{P,C}} = 166,9$ Гц; 3-C), 127,5 (д., $^3J_{\text{P,C}} = 7,5$ Гц; 2-C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$), 125,8 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 11,1$ Гц; 1-C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 130,9 (с.; 5-C), 137,2 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 6,3$ Гц; 4-C), 145,0 (с.; C- NH_2), 149,3 (д., $^4J_{\text{P,C}} = 1,6$ Гц; 7-C), 152,6 (д., $^2J_{\text{P,C}} = 8,4$ Гц; 8'-C); ^{31}P ЯМР (CDCl_3 , 25 °С, δ , м.ч.): 11,1 (д.т., $^3J_{\text{H,P}} = 40,7$ Гц, $^3J_{\text{H,P}} = 8,7$ Гц). МСВР (ESI, 30 В, m/z [MH^+]): знайдено — 373,1678, розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ — 373,1681.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано 13 нових фосфорорганічних та стануморганічних RAFT агентів, причому клас триарилстананкарбодитіоатів у ролі агентів передачі ланцюга для RAFT полімеризації запропоновано вперше. Метод їх синтезу вдосконалено відновленням триарилстанілхлоридів нафталенідом натрію.
2. Знайдено нові приклади S_{Ni} заміщення в стануморганічних сполуках, а саме: фрагментація біс(триарилстанілтіокарбоніл)дисульфідів та димеризація (три-*n*-толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату, які поповнили масив знань про механізм внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення.
3. Запропонована методологія ефективного дослідження реакцій термічної деструкції та полімеризації шляхом проведення їх безпосередньо в ЯМР ампулах із реєстрацією спектрів на ядрах 1H , ^{19}F , ^{31}P та ^{119}Sn *in situ*, що дозволяє підвищити точність кількісного аналізу та уникнути побічних процесів і втрат летких речовин, а також скорочує затрати часу та матеріальних ресурсів.
4. З використанням цієї методології досліджене співвідношення структура–термічна стабільність для триарилстананкарбодитіоатів. Наприклад, введення електронодонорних толільних груп підвищує стабільність на 30–40 %. Водночас визначено кінетичні параметри, структури основних продуктів та запропоновано імовірний механізм реакцій термічного розкладу.
5. Підтверджено ефективність синтезованих RAFT агентів у модельних радикальних полімеризаціях, а два із них продемонстрували значно вищий рівень контролю над молярною масою та дисперсністю, у порівнянні з існуючими аналогами, що дозволяє запропонувати їх для подальшого впровадження. Висунуто критерії використання гетероядерного ЯМР для моніторингу процесу полімеризації.
6. Синтезовано оригінальний фосфорорганічний RAFT агент із кумариновим флуорофором та показано його ефективність у радикальній полімеризації. Для синтезованих полімерів встановлено лінійну кореляцію між інтенсивністю флуоресценції та ступенем полімеризації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chiefari J. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process / John Chiefari, Chong Yau Wong, Frances Ercole [et al.] // *Macromolecules* – 1998. – Vol. 31. – P. 5559–5562. Doi: 10.1021/ma9804951.
2. Pat. 9801478 International Patent. Int. Cl. C07C 327/36. Polymerization with living characteristics / Tam Phuong Le, Graeme Moad, Ezio Rizzardo [et al.]; E. I. du Pont de Nemours and Company – № 012540; filed 03.07.1997; patented 02.02.1998.
3. Pat. 9858974 International Patent. Int. Cl. C08F 293/00. Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation / Pascale Corpart, Dominique Charmot, Thiabaud Biadatti [et al.]; Rhodia Chimie – № 001316; filed 23.06.1998; patented 30.12.1998.
4. Jenkins D. A. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010) / Aubrey D. Jenkins, Richard G. Jones, Graeme Moad // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – Vol. 82. – P. 483–491.
Doi: 10.1351/PAC-REP-08-04-03.
5. Moad G. Living Radical Polymerization by the RAFT Process / Graeme Moad, Ezio Rizzardo, San H. Thang // *Aust. J. Chem.* – 2005. – Vol. 58. – P. 379–410.
Doi: 10.1071/CH05072.
6. Moad G. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A First Update / Graeme Moad, Ezio Rizzardo, San H. Thang // *Aust. J. Chem.* – 2006. – Vol. 59. – P. 669–692. Doi: 10.1071/CH06250.
7. Moad G. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update / Graeme Moad, Ezio Rizzardo, San H. Thang // *Aust. J. Chem.* – 2009. – Vol. 62. – P. 1402–1472. Doi: 10.1071/CH09311.

8. Moad G. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update / Graeme Moad, Ezio Rizzardo, San H. Thang // *Aust. J. Chem.* – 2012. – Vol. 65. – P. 985–1076. Doi: 10.1071/CH12295.
9. Perrier S. Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization / Sébastien Perrier, Pittaya Takolpuckdee // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2005. – Vol. 43. – P. 5347–5393. Doi: 10.1002/pola.20986.
10. Hill M. R. Expanding the Scope of RAFT Polymerization: Recent Advances and New Horizons / Megan R. Hill, Nicholas R. Carmean, Brent S. Sumerlin // *Macromolecules* – 2015. – Vol. 48. – P. 5459–5469. Doi: 10.1021/acs.macromol.5b00342.
11. Keddie D. J. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization / Daniel J. Keddie // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – P. 496–505. Doi: 10.1039/C3CS60290G.
12. Sciannamea V. In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization / Valérie Sciannamea, Robert Jérôme, Christophe Detrembleur // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 1104–1126. Doi: 10.1021/cr0680540.
13. Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives / Krzysztof Matyjaszewski // *Macromolecules* – 2012. – Vol. 45. – P. 4015–4039. Doi: 10.1021/ma3001719.
14. Moad G. Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis / Graeme Moad, Ezio Rizzardo, San H. Thang // *Polymer* – 2008. – Vol. 49. – P. 1079–1131. Doi: 10.1016/j.polymer.2007.11.020.
15. Keddie D. J. RAFT Agent Design and Synthesis / Daniel J. Keddie, Graeme Moad, Ezio Rizzardo [et al.] // *Macromolecules* – 2012. – Vol. 45. – P. 5321–5342. Doi: 10.1021/ma300410v.
16. D’Agosto F. Molecular Weight and Functional End Group Control by RAFT Polymerization of a Bisubstituted Acrylamide Derivative / Franck D’Agosto,

- Robert Hughes, Marie-Thérèse Charreyre [et al.] // *Macromolecules* – 2003. – Vol. 36. – P. 621–629. Doi: 10.1021/ma025646l.
17. Pound G. In-Situ NMR Spectroscopy for Probing the Efficiency of RAFT/MADIX Agents / Gwenaelle Pound, James B. McLeary, Jean M. McKenzie [et al.] // *Macromolecules* – 2006. – Vol. 39. – P. 7796–7797. Doi: 10.1021/ma061843z.
 18. Pound G. Xanthate-Mediated Copolymerization of Vinyl Monomers for Amphiphilic and Double-Hydrophilic Block Copolymers with Poly(ethylene glycol) / Gwenaelle Pound, Frédéric Aguesse, James B. McLeary [et al.] // *Macromolecules* – 2007. – Vol. 40. – P. 8861–8871. Doi: 10.1021/ma0710075.
 19. Charles L. MALDI of synthetic polymers with labile end-groups / Laurence Charles // *Mass Spectrom. Rev.* – 2014. – Vol. 33. – P. 523–543. Doi: 10.1002/mas.21403.
 20. Willcock H. End group removal and modification of RAFT polymers / Helen Willcock, Rachel K. O'Reilly // *Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 1. – P. 149–157. Doi: 10.1039/B9PY00340A.
 21. Harvison M. A. End group removal and modification of RAFT polymers / M. Alyse Harvison, Peter J. Roth, Thomas P. Davis [et al.] // *Aust. J. Chem.* – 2011. – Vol. 64. – P. 992–1006. Doi: 10.1071/CH11152.
 22. Moad G. End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition–fragmentation–chain transfer (RAFT) polymerization / Graeme Moad, Ezio Rizzardo, San H. Thang // *Polym. Int.* – 2011. – Vol. 60. – P. 9–25. Doi: 10.1002/pi.2988.
 23. Benaglia M. Universal (Switchable) RAFT Agents / Massimo Benaglia, John Chiefari, Yen K. Chong [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 6914–6915. Doi: 10.1021/ja901955n.
 24. Benaglia M. Polystyrene-block-poly(vinyl acetate) through the Use of a Switchable RAFT Agent / Massimo Benaglia, Ming Chen, Yen K. Chong [et al.] // *Macromolecules* – 2009. – Vol. 42. – P. 9384–9386. Doi: 10.1021/ma9021086.

25. Chiefari J. Thiocarbonylthio Compounds (SC(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z / John Chiefari, Roshan T. A. Mayadunne, Catherine L. Moad [et al.] // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36 – P. 2273–2283. Doi: 10.1021/ma020883+.
26. Chong Y. K. Thiocarbonylthio Compounds [SC(Ph)S–R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R) / Yen K. Chong, Julia Krstina, Tam P. T. Le [et al.] // *Macromolecules* – 2003. – Vol. 36 – P. 2256–2272. Doi: 10.1021/ma020882h.
27. Moad G. Block Copolymer Synthesis through the Use of Switchable RAFT Agents / Graeme Moad, Massimo Benaglia, Ming Chen [et al.] // *ACS Symp. Ser.* – 2011. – Vol. 1066. – P. 81–102. Doi: 10.1021/bk-2011-1066.ch007.
28. Keddie D. J. Switchable Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization in Aqueous Solution, N,N-Dimethylacrylamide / Daniel J. Keddie, Carlos Guerrero-Sanchez, Graeme Moad [et al.] // *Macromolecules* – 2011. – Vol. 44. – P. 6738–6745. Doi: 10.1021/ma200760q.
29. Keddie D. J. Chain Transfer Kinetics of Acid/Base Switchable N-Aryl-N-Pyridyl Dithiocarbamate RAFT Agents in Methyl Acrylate, N-Vinylcarbazole and Vinyl Acetate Polymerization / Daniel J. Keddie, Carlos Guerrero-Sanchez, Graeme Moad [et al.] // *Macromolecules* – 2012. – Vol. 45. – P. 4205–4215. Doi: 10.1021/ma300616g.
30. Destarac M. Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements / Mathias Destarac // *Macromol. React. Eng.* – 2010. – Vol. 4. – P. 165–179. Doi: 10.1002/mren.200900087.
31. Couvreur L. Dibenzyltrithiocarbonate (DBTTC) performances overview of a commercially available RAFT agent / Laurence Couvreur, Olivier Guerret, Jean-Alex Laffitte [et al.] // *Polym. Prepr.* – 2005. – Vol. 46. – P. 219–220.
32. Brzytwa A. Scaled production of RAFT CTA – a star performer / Antony Brzytwa, John Johnston // *Polym. Prepr.* – 2011. – Vol. 52. – P. 533–534.

33. Purvis J. E. CCXL. — The colour and absorption spectra of some sulphur compounds / John Edward Purvis, Humphrey Owen Jones, Hubert Sanderson Tasker // *J. Chem. Soc., Trans.* – 1910. – Vol. 97. – P. 2287–2297.
Doi: 10.1039/CT9109702287.
34. Bost R. W. Carbithioic acid studies. I. Toly-4-carbithioic acid and certain derivatives / Ralph W. Bost, William J. Mattox // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – Vol. 52. – P. 332–335. Doi: 10.1021/ja01364a047.
35. Bost R. W. Carbithioic acid studies. II. Cyclohexylcarbithioic acid and various derivatives / Ralph W. Bost, Wydell W. Williams // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – Vol. 52. – P. 4991–4992. Doi: 10.1021/ja01375a050.
36. Scheithauer S. Thio- and dithiocarboxylic acids and their derivatives / S. Scheithauer, R. Mayer. – Stuttgart: Thieme, 1979. – P. 1–373.
37. Kato S. Acyclic dithiocarboxylic acid esters - reactions and syntheses / Shinzi Kato, Masaru Ishida // *Sulfur Rep.* – 1988. – Vol. 8. – P. 155–323.
Doi: 10.1080/01961778808046178.
38. Levesque G. Protein Thioacylation. 1. Reagents Design and Synthesis / Guy Levesque, Philippe Arsène, Valérie Fanneau-Bellenger [et al.] // *Biomacromolecules* – 2000. – Vol. 1. – P. 387–399. Doi: 10.1021/bm000288k)
39. Glass R. S. Dithiocarboxylic acid esters / R. S. Glass // *Sci. Synth.* – 2005. – Vol. 22. – P. 109–132. Doi: 10.1002/chin.200635278.
40. Bonnans-Plaisance C. Synthesis of dithio esters by reaction of dithio acids or their salts (magnesium halide or quaternary ammonium) with halogen compounds, aldehydes, and epoxides / Chantal Bonnans-Plaisance, Jean Claude Gressier, Guy Levesque [et al.] // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1985. – Vol. 5. – P. 891–899.
41. Ladavière C. Controlled Radical Polymerization of Acrylic Acid in Protic Media / Catherine Ladavière, Nicole Dörr, Jérôme P. Claverie // *Macromolecules* – 2001. – Vol. 34. – P. 5370–5372. Doi: 10.1021/ma010358v.
42. Skey J. Facile one pot synthesis of a range of reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) agents / Jared Skey, Rachel K. O'Reilly // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 4183–4185. Doi: 10.1039/B804260H.

43. Haridharan N. Controlled polymerization of carbazole-based vinyl and methacrylate monomers at ambient temperature: A comparative study through ATRP, SET, and SET-RAFT polymerizations / Neelamegan Haridharan, Raghavachari Dhamodharan // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2011. – Vol. 49 – P. 1021–1032. Doi: 10.1002/pola.24518.
44. Haridharan N. Controlled polymerization of methacrylates at ambient temperature using trithiocarbonate chain transfer agents via SET-RAFT–cyclohexyl methacrylate: A model study / Neelamegan Haridharan, K. Ponnusamy, Raghavachari Dhamodharan // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 48 – P. 5329–5338. Doi: 10.1002/pola.24333.
45. Schmidt B. V. K. J. Cyclodextrin-Complexed RAFT Agents for the Ambient Temperature Aqueous Living/Controlled Radical Polymerization of Acrylamido Monomers / Bernhard V. K. J. Schmidt, Martin Hetzer, Helmut Ritter [et al.] // *Macromolecules* – 2011. – Vol. 44 – P. 7220–7232. Doi: 10.1021/ma2011969.
46. Meijer J. A simple preparative method for dithioesters / J. Meijer, P. Vermeer, L. Brandsma // *Recueil* – 1973. – Vol. 92 – P. 601–604. Doi: 10.1002/recl.19730920605.
47. Pat. 3636089 United States Patent. Int. Cl. C07C 327/00. Production of aromatic dithiocarboxylic acids / Helmuth Hagen, Friedrich Becke; BASF Aktiengesellschaft – № 1274121; filed 03.06.1968; patented 18.01.1972.
48. Pat. 7714075 United States Patent. Int. Cl. C07C 327/00. Production of aromatic dithiocarboxylic acids / Phuong Tam Le, Graeme Moad, Ezio Rizzardo [et al.]; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation – № 762833; filed 03.07.1997; patented 11.05.2010.
49. Postma A. Synthesis of Well-Defined Polystyrene with Primary Amine End Groups through the Use of Phthalimido-Functional RAFT Agents / Almar Postma, Thomas P. Davis, Richard A. Evans [et al.] // *Macromolecules* – 2006. – Vol. 39 – P. 5293–5306. Doi: 10.1021/ma060245h.
50. Hu D. Reaction-induced microphase separation in polybenzoxazine thermosets containing poly(N-vinyl pyrrolidone)-block-polystyrene diblock copolymer / Di

- Hu, Sixun Zheng // *Polymer* – 2010. – Vol. 51 – P. 6346–6354.
Doi: 10.1016/j.polymer.2010.10.047.
51. Xue X. Synthesis and characterization of azobenzene-functionalized poly(styrene)-*b*-poly(vinyl acetate) via the combination of RAFT and “click” chemistry / Xiaoqiang Xue, Jian Zhu, Zhengbiao Zhang [et al.] // *Polymer* – 2010. – Vol. 51 – P. 3083–3090. Doi: 10.1016/j.polymer.2010.04.052.
52. Chen K. Synthesis of CO₂-philic Xanthate–Oligo(vinyl acetate)-Based Hydrocarbon Surfactants by RAFT Polymerization and Their Applications on Preparation of Emulsion-Templated Materials / Keping Chen, Neil Grant, Liyun Liang [et al.] // *Macromolecules* – 2010. – Vol. 43 – P. 9355–9364.
Doi: 10.1021/ma101182f.
53. Destarac M. Xanthates as Chain-Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the O-Alkyl Group / Mathias Destarac, Wojciech Bzducha, Daniel Taton [et al.] // *Macromol. Rapid Commun.* – 2002. – Vol. 23 – P. 1049–1054. Doi: 10.1002/marc.200290002.
54. Stamenović M. M. Norbornenyl-Based RAFT Agents for the Preparation of Functional Polymers via Thiol–Ene Chemistry / Milan M. Stamenović, Pieter Espeel, Wim Van Camp [et al.] // *Macromolecules* – 2011. – Vol. 44 – P. 5619–5630. Doi: 10.1021/ma200799b.
55. Nagai A. BODIPY-Based Chain Transfer Agent: Reversibly Thermoswitchable Luminescent Gold Nanoparticle Stabilized by BODIPY-Terminated Water-Soluble Polymer / Atsushi Nagai, Ryousuke Yoshii, Takeshi Otsuka [et al.] // *Langmuir* – 2010. – Vol. 26 – P. 15644–15649. Doi: 10.1021/la102597y.
56. Jana S. Cyclic-Amine-Based Dithiocarbamate Chain Transfer Agents for the RAFT Polymerization of Less Activated Monomers / Satyasankar Jana, Anbanandam Parthiban // *Macromol. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 212 – P. 790–798. Doi: 10.1002/macp.201000701.
57. Quémener D. RAFT and click chemistry: A versatile approach to well-defined block copolymers / Damien Quémener, Thomas P. Davis, Christopher Barner-Kowollik [et al.] // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 5051–5053.
Doi: 10.1039/B611224B.

58. Pat. 2010083569 International Patent. Int. Cl. C08F 2/38. RAFT polymerisation / Ezio Rizzardo, John Chiefari, Massimo Benaglia; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation – № 65; filed 22.01.2010; patented 29.07.2010.
59. Lee A. One pot phase transfer synthesis of trithiocarbonates from carbon disulfide and alkyl halides / Albert W. M. Lee, W. H. Chan, H. C. Wong // *Synth. Commun.* – 1988. – Vol. 18 – P. 1531–1536. Doi: 10.1080/00397918808081310.
60. Weeldenburg J. G. The action of sodium hydroxide on carbon disulphide / J. G. Weeldenburg // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* – 1928. – Vol. 47 – P. 496–512. Doi: 10.1002/recl.19280470606.
61. Wertheim E. REACTIONS OF CARBON DISULFIDE. I.1: With Ammonium Hydroxide / E. Wertheim // *J. Am. Chem. Soc.* – 1926. – Vol. 48 – P. 826–830. Doi: 10.1021/ja01414a052.
62. Aoyagi N. Mild and Efficient One-Step Synthesis of Trithiocarbonates Using Minimum Amount of CS₂ / Naoto Aoyagi, Bungo Ochiai, Hideharu Mori [et al.] // *Synlett* – 2006. – Vol. 18 – P. 636–638. Doi: 10.1055/s-2006-932480.
63. Aoyagi N. Functional RAFT agents for radical-controlled polymerization: Quantitative synthesis of trithiocarbonates containing functional groups as RAFT agents using equivalent amount of CS₂ / Naoto Aoyagi, Takeshi Endo // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47 – P. 3702–3709. Doi: 10.1002/pola.23410.
64. Aoyagi N. Thermolysis of RAFT-Synthesized Poly(MethylMethacrylate) / Bill Chong, Graeme Moad, Ezio Rizzardo [et al.] // *Aust. J. Chem.* – 2006. – Vol. 59 – P. 755–762. Doi: 10.1071/CH06229.
65. Degani I. Phase-transfer synthesis of symmetrical and unsymmetrical dialkyl trithiocarbonates / Iacopo Degani, Rita Fochi, Antonella Gatti [et al.] // *Synthesis* – 1986. – P. 894–899. Doi: 10.1055/s-1986-31819.
66. Majonis D. Synthesis of a Functional Metal-Chelating Polymer and Steps toward Quantitative Mass Cytometry Bioassays / Daniel Majonis, Isaac Herrera, Olga Ornatsky [et al.] // *Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 82 – P. 8961–8969. Doi: 10.1021/ac101901x.

67. Soleiman-Beigi M. TBAH-Catalyzed One-Pot Synthesis of Symmetrical Trithiocarbonates from Alkyl Halides and Carbon Disulfide under Neat Aqueous Conditions / Mohammad Soleiman-Beigi, Zeinab Arzehgar, Barahman Movassagh // *Synthesis* – 2010. – P. 392–394. Doi: 10.1055/s-0029-1217132.
68. Kiasat A. R. A facile and convenient method for synthesis of alkyl thiocyanates under homogeneous phase transfer catalyst conditions / Ali Reza Kiasat, Rashid Badri, Soheil Sayyahi // *Chin. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 19 – P. 1301–1304. Doi: 10.1016/j.ccllet.2008.07.019.
69. Biccocchi E. Substituent Effects on RAFT Polymerization with Benzyl Aryl Trithiocarbonates / Erika Biccocchi, Yen K. Chong, Loris Giorgini [et al.] // *Macromol. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 211 – P. 529–538. Doi: 10.1002/macp.200900557.
70. Mayadunne R. T. A. Living Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents / Roshan T. A. Mayadunne, Ezio Rizzardo, John Chiefari [et al.] // *Macromolecules* – 1999. – Vol. 32 – P. 6977–6980. Doi: 10.1021/ma9906837.
71. Pat. 6747111 United States Patent. Int. Cl. C07C 325/02. Polymerization process with living characteristics and polymers made therefrom / John Chiefari, Roshan Tyrrel Mayadunne, Graeme Moad [et al.]; Du Pont, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation – № 623041; filed 18.07.2003; patented 08.06.2004.
72. Wood M. R. Selective One-Pot Synthesis of Trithiocarbonates, Xanthates, and Dithiocarbamates for Use in RAFT/MADIX Living Radical Polymerizations / Murray R. Wood, David J. Duncalf, Steven P. Rannard [et al.] // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8 – P. 553–556. Doi: 10.1021/ol0525617.
73. Wazneh L. Formation of reactive thioaldehydes by vacuum gas-phase dehydrocyanation of thiocyanohydrins; characterization by MS/MS spectrometry / L. Wazneh, J. C. Guillemin, P. Guenot [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1988. – Vol. 29 – P. 5899–5900. Doi: 10.1016/S0040-4039(00)82220-0.

74. Wepplo P. Synthesis of mercaptoacetonitrile and cyanomethyl thioesters / Peter Wepplo // *Synth. Commun.* – 1989. – Vol. 19 – P. 1533–1538.
Doi: 10.1080/00397918908051048.
75. Mathias E. Synthesis of mercaptoacetonitrile under mild conditions / Eckart Mathias, Michael Shimanski // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1981. – P. 569–570. Doi: 10.1039/C39810000569.
76. Lecher H. Z. The Phosphonation of Aromatic Compounds with Phosphorus Pentasulfide / H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 78 – P. 5018–5022. Doi: 10.1021/ja01600a058.
77. Davy H. A direct conversion of carboxylic acids into dithio esters / Hubert Davy // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1982. – P. 457–458.
Doi: 10.1039/C39820000457.
78. Jesberger M. Hyperbranched polymers as scaffolds for multifunctional reversible addition–fragmentation chain-transfer agents: A route to polystyrene-core-polyesters and polystyrene-block-poly(butyl acrylate)-core-polyesters / Martin Jesberger, Leonie Barner, Martina H. Stenzel [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41 – P. 3847–3861. Doi: 10.1002/pola.10976.
79. Sudalai A. Phosphorus Pentasulfide: A Mild and Versatile Catalyst/Reagent for the Preparation of Dithiocarboxylic Esters / Arumugam Sudalai, Subbareddy Kanagasabapathy, Brian C. Benicewicz // *Org. Lett.* – 2000. – Vol. 2 – P. 3213–3216. Doi: 10.1021/ol006407q.
80. Duréault A. Synthesis of Multifunctional Dithioesters Using Tetrphosphorus Decasulfide and Their Behavior as RAFT Agents / Alex Duréault, Daniel Taton, Mathias Destarac [et al.] // *Macromolecules* – 2004. – Vol. 37 – P. 5513–5519.
Doi: 10.1021/ma030420j.
81. Lai J. T. Ketoform reaction. Synthesis of hindered imines from 2,6-dialkylanilines and ketones / John T Lai // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43 – P. 1965–1967.
Doi: 10.1016/S0040-4039(02)00159-4.
82. Lai J. T. Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents / John T. Lai, Debby Filla, Ronald Shea // *Macromolecules* – 2002. – Vol. 35 – P. 6754–6756.

- Doi: 10.1021/ma020362m.
83. Lai J. T. Controlled radical polymerization by carboxyl- and hydroxyl-terminated dithiocarbamates and xanthates / John T. Lai, Ronald Shea // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2006. – Vol. 44 – P. 4298–4316. Doi: 10.1002/pola.21532.
 84. Harrisson S. Shell-crosslinked nanostructures from amphiphilic AB and ABA block copolymers of styrene-alt-(maleic anhydride) and styrene: polymerization, assembly and stabilization in one pot / Simon Harrisson, Karen L. Wooley // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 3259–3261. Doi: 10.1039/B504313A.
 85. Chikhaoui-Grioune D. Controlled radical polymerization of N-vinylphthalimide using carboxyl-terminated trithiocarbonate as RAFT agent and preparation of microfibers via electrospinning technique / D. Chikhaoui-Grioune, A. Aqil, A. M. Zalfen [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 117 – P. 1005–1012. Doi: 10.1002/app.31619.
 86. You Y.-Z. Temperature-Controlled Uptake and Release in PNIPAM-Modified Porous Silica Nanoparticles / Ye-Zi You, Kennedy K. Kalebaila, Stephanie L. Brock [et al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20 – P. 3354–3359. Doi: 10.1021/cm703363w.
 87. Zhang T. An approach for the surface functionalized gold nanoparticles with pH-responsive polymer by combination of RAFT and click chemistry / Tao Zhang, Yuanpeng Wu, Xuemei Pan [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45 – P. 1625–1633. Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.03.016.
 88. Liu Z. Preparation of thermoresponsive polymers bearing amino acid diamide derivatives via RAFT polymerization / Zhilei Liu, Jiwen Hu, Jianping Sun [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 48 – P. 3573–3586. Doi: 10.1002/pola.24137.
 89. Yan L. One-step synthesis of pegylated cationic nanogels of poly(N,N'-dimethylaminoethyl methacrylate) in aqueous solution via self-stabilizing micelles using an amphiphilic macroRAFT agent / Lifeng Yan, Wei Tao // *Polymer* – 2010. – Vol. 51 – P. 2161–2167. Doi: 10.1016/j.polymer.2010.03.036.

90. Yan Q. Dual-sensing porphyrin-containing copolymer nanosensor as full-spectrum colorimeter and ultra-sensitive thermometer / Qiang Yan, Jinying Yuan, Yan Kang [et al.] // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46 – P. 2781–2783. Doi: 10.1039/B926882K.
91. Pat. 2009035793 International Patent. Int. Cl. C07C 329/00. Process for making substituted trithiocarbonate derivatives / Richard Yodice, John R. Johnson, Ross L. Beebe [et al.]; The Lubrizol Corporation – № 954852; filed 04.08.2008; patented 19.03.2009.
92. Leon N. H. Preparation of dithioesters by ester interchange and the PMR spectral properties of these compounds / N.H. Leon, R.S. Asquith // *Tetrahedron.* – 1970. – Vol. 26 – P. 1719–1725. Doi: 10.1016/S0040-4020(01)93022-4.
93. Severac R. Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) copolymerization of vinylidene chloride and methyl acrylate / Romain Severac, Patrick Lacroix-Desmazes, Bernard Boutevin // *Polym. Int.* – 2002. – Vol. 51 – P. 1117–1122. Doi: 10.1002/pi.932.
94. Favier A. Study of the RAFT Polymerization of a Water-Soluble Bisubstituted Acrylamide Derivative. 1. Influence of the Dithioester Structure / Arnaud Favier, Marie-Thérèse Charreyre, Philippe Chaumont [et al.] // *Macromolecules.* – 2002. – Vol. 35 – P. 8271–8280. Doi: 10.1021/ma020550c.
95. Chernikova E. Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) / Elena Chernikova, Polina Terpugova, Chuong Bui [et al.] // *Polymer.* – 2003. – Vol. 44 – P. 4101–4107. Doi: 10.1016/S0032-3861(03)00397-5.
96. Oae S. Reduction of semipolar sulfur linkages with carbodithioic acids and addition of carbodithioic acids to olefins / S. Oae, T. Yagihara, T. Okabe // *Tetrahedron* – 1972. – Vol. 28 – P. 3203–3216. Doi: 10.1016/S0040-4020(01)93661-0.
97. Moad G. Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT) / Graeme Moad, John Chiefari, Bill Chong [et al.] // *Polym. Int.* – 2000. – Vol. 49 – P. 993–1001.

- Doi: 10.1002/1097-0126(200009)49:9<993::AID-PI506>3.0.CO;2-6.
98. Barner-Kowollik C. Kinetic Investigations of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerizations: Cumyl Phenylthioacetate Mediated Homopolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate / Christopher Barner-Kowollik, John F. Quinn, T. L. Uyen Nguyen [et al.] // *Macromolecules* – 2001. – Vol. 34 – P. 7849–7857. Doi: 10.1021/ma010349m.
99. Merican Z. Self-Assembly and Encoding of Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with Surface-Enhanced Raman Reporter Molecules / Zul Merican, Tara L. Schiller, Craig J. Hawker [et al.] // *Langmuir* – 2007. – Vol. 23 – P. 10539–10545. Doi: 10.1021/la702218b.
100. Kanagasabapathy S. Montmorillonite K 10-catalyzed regioselective addition of thiols and thiobenzoic acids onto olefins: an efficient synthesis of dithiocarboxylic esters / Subbareddy Kanagasabapathy, Arumugam Sudalai, Brian C. Benicewicz // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. 42 – P. 3791–3794.
Doi: 10.1016/S0040-4039(01)00570-6.
101. Plummer R. Effect of Impurities in Cumyl Dithiobenzoate on RAFT-Mediated Polymerizations / Ronda Plummer, Yong-Keng Goh, Andrew K. Whittaker [et al.] // *Macromolecules* – 2005. – Vol. 38 – P. 5352–5355.
Doi: 10.1021/ma050719x.
102. Thang S. H. A novel synthesis of functional dithioesters, dithiocarbamates, xanthates and trithiocarbonates / San H. Thang, Bill Chong, Roshan T.A. Mayadunne [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40 – P. 2435–2438.
Doi: 10.1016/S0040-4039(99)00177-X.
103. Bouhadir G. A new practical synthesis of tertiary S-alkyl dithiocarbonates and related derivatives / Ghenwa Bouhadir, Nicolas Legrand, Béatrice Quiclet-Sire [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40 – P. 277–280.
Doi: 10.1016/S0040-4039(98)02380-6.
104. Moad G. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups / Graeme Moad, Yen K. Chong, Almar Postma [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46 – P. 8458–8468. Doi: 10.1016/j.polymer.2004.12.061.

105. Chong Y. K. Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by Radical-Induced Reduction / Yen K. Chong, Graeme Moad, Ezio Rizzardo [et al.] // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40 – P. 4446–4455.
Doi: 10.1021/ma062919u.
106. Weber W. G. Facile preparation of bis(thiocarbonyl)disulfides via elimination / Wolfgang G. Weber, James B. McLeary, Ron D. Sanderson // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47 – P. 4771–4774. Doi: 10.1016/j.tetlet.2006.04.031.
107. Theis A. A Synthetic Approach to a Novel Class of Fluorine-Bearing Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: F-RAFT / Alexander Theis, Martina H. Stenzel, Thomas P. Davis [et al.] // *Aust. J. Chem.* – 2005. – Vol. 58 – P. 437–441. Doi: 10.1071/CH05069.
108. Nebhani L. A Strongly electron deficient sulfonyldithioformate based RAFT agents for hetero Diels-Alder conjugation: Computational design and experimental evaluation / Leena Nebhani, Sebastian Sinnwell, Ching Yeh Lin [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47 – P. 6053–6071.
Doi: 10.1002/pola.23647.
109. Pan X. Straightforward and Highly Efficient Synthesis of Diselenocarbamates / Xiangqiang Pan, Jian Zhu, Jianping Zou [et al.] // *Org. Lett.* – 2012. – Vol. 14 – P. 6170–6173. Doi: 10.1021/ol3028626.
110. Zeng J. Organoselenium compounds: development of a universal “living” free radical polymerization mediator / Jindong Zeng, Jian Zhu, Xiangqiang Pan [et al.] // *Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 4 – P. 3453–3457. Doi: 10.1039/C3PY00285C.
111. Zeng J. Selenium-substituted carbonates as mediators for controlled radical polymerization / Jindong Zeng, Zhengbiao Zhang, Jian Zhu [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51 – P. 2606–2613.
Doi: 10.1002/pola.26648.
112. Zeng J. Selenium-substituted carbonates as mediators for controlled radical polymerization / Jindong Zeng, Zhengbiao Zhang, Jian Zhu [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51 – P. 2606–2613.
Doi: 10.1002/pola.26648.

113. Zhan Y. A cyclic selenium-based reversible addition-fragmentation chain transfer agent mediated polymerization of vinyl acetate / Yiyu Zhan, Zhengbiao Zhang, Xiangqiang Pan [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51 – P. 1656–1663. Doi: 10.1002/pola.26539.
114. Matioszek D. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization of vinyl monomers with N,N-dimethyldiselenocarbamates / Dimitri Matioszek, Oleksii Brusylovets, D. James Wilson [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51 – P. 4361–4368. Doi: 10.1002/pola.26850.
115. Demirci S. A new selenium-based RAFT agent for surface-initiated RAFT polymerization of 4-vinylpyridine / Serkan Demirci, Selin Kinali-Demirci, Tuncer Caykara // *Polymer* – 2013. – Vol. 54 – P. 5345–5350. Doi: 10.1016/j.polymer.2013.07.060.
116. Laus M. Controlled Radical Polymerization of Styrene with Phosphoryl- and (Thiophosphoryl)dithioformates as RAFT Agents / Michele Laus, R. Papa, Katia Sparnacci // *Macromolecules* – 2001. – Vol. 34 – P. 7269–7275. Doi: 10.1021/ma010299l.
117. Zhou J. Thermally reversible Diels-Alder-based polymerization: an experimental and theoretical assessment / Jiawen Zhou, Nathalie K. Guimard, Andrew J. Inglis [et al.] // *Polym. Chem.* – 2012. – Vol. 3 – P. 628–639. Doi: 10.1039/C1PY00356A.
118. Alberti A. Direct ESR Detection of Free Radicals in the RAFT Polymerization of Styrene / Angelo Alberti, Massimo Benaglia, Michele Laus [et al.] // *Macromolecules* – 2003. – Vol. 36 – P. 736–740. Doi: 10.1021/ma025713b.
119. Alberti A. A New Facile Synthesis of Tertiary Dithioesters / Angelo Alberti, Massimo Benaglia, Michele Laus [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67 – P. 7911–7914. Doi: 10.1021/jo026162q.
120. Fox D. L. Phosphonodithioformates: Efficient Three-Component Coupling of Dialkyl phosphites, Carbon Disulfide, and Alkyl Halides in the Presence of Cesium Carbonate and Tetrabutylammonium Iodide / Daniel L. Fox, Nathan R. Whitely, Richard J. Cohen [et al.] // *Synlett* – 2003. – Vol. 14 – P. 2037–2041. Doi: 10.1055/s-2003-41482.

121. Chen C.-L. Novel W(II) complexes for reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerizations / Chuan-Lin Chen, Yih-Hsing Lo, Chia-Yi Lee [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 13 – P. 603–605.
Doi: 10.1016/j.inoche.2010.02.013.
122. Geagea R. Chromium and Molybdenum Pentacarbonyl Complexes of Phosphinocarbodithioates: Synthesis, Molecular Structure and Behaviour in RAFT Polymerisation / Roland Geagea, Sonia Ladeira, Stéphane Mazières [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17 – P. 3718–3725.
Doi: 10.1002/chem.201002342.
123. Bolz P.-R. Nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an Carbondisulfid / Paul-Reiner Bolz, Udo Kunze, Werner Winter // *Angew. Chem.* – 1980. – Vol. 92 – P. 227–228. Doi: 10.1002/ange.19800920336.
124. Kunze U. Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid. Röntgenstrukturbestimmung von Methyltriphenylstannandithiocarboxylat / Udo Kunze, Paul-Reiner Bolz, Werner Winter // *Chem. Ber.* – 1981. – Vol. 114 – P. 2744–2753.
Doi: 10.1002/cber.19811140808.
125. Hättich T. Triphenylstannanedithiocarboxylate, a Novel Chelate Ligand / Thomas Hättich, Udo Kunze // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1982. – Vol. 21 – P. 364–365. Doi: 10.1002/anie.198203641.
126. Kunze U. ^{119}Sn NMR studies of triorganostannane dithiocarboxylates / B. Mathiasch, Udo Kunze // *Inorg. Chim. Acta* – 1983. – Vol. 75 – P. 209–213.
Doi: 10.1016/S0020-1693(00)91214-3.
127. Carr S. W. S-Alkyl (triphenylstannyl)dithioformate and N-alkyl(triphenylstannyl)thioformamide derivatives of platinum. Preparation and phosphorus-31, tin-119, and platinum-195 NMR studies. Crystal and molecular structure of bis(triphenylphosphine)(S-methyl (triphenylstannyl)dithioformate)platinum(0) / Stuart W. Carr, Ray Colton, Dainis Dakternieks [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22 – P. 3700–3706. Doi: 10.1021/ic00167a007.
128. Kunze U. Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid. IV. Darstellung und Komplexbildung von 1,n-

- Bis(triphenylstannandithiocarbonsäure)alkylenestern / Udo Kunze, Paul-Reiner Bolz // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1983. – Vol. 498 – P. 50–56.
Doi: 10.1002/zaac.19834980307.
129. Kunze U. Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid. III. Koordinationschemie der Triorganostannandithiocarbonsäurealkylester / Udo Kunze, Paul-Reiner Bolz // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1983. – Vol. 498 – P. 41–49. Doi: 10.1002/zaac.19834980306.
130. Hiller W. Molecular structures of the free and η^1 -coordinated triphenylstannane dithiobenzylester, $(C_6H_5)_3SnCS_2CH_2C_6H_5$ / Wolfgang Hiller, Udo Kunze, Reinhard Tischer // *Inorg. Chim. Acta* – 1987. – Vol. 133 – P. 51–55.
Doi: 10.1016/S0020-1693(00)84371-6.
131. Kunze U. Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid, IX) Synthese und Komplexierung neuer Triphenylstannandithioester / Udo Kunze, Reinhard Tischer // *Chem. Ber.* – 1987. – Vol. 120 – P. 1099–1104. Doi: 10.1002/cber.19871200706.
132. Brevard C. Handbook of High Resolution Multinuclear NMR / C. Brevard, P. Granger. – New York: Willey, 1981. – P. 168–169.
133. Geagea R. Etude de nouveaux agents de transfert et monomères phosphorés en polymérisation RAFT: Thèse en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université de Toulouse: Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire / Roland Geagea. – Toulouse, 2011 – P. 1–204.
134. Nishizawa M. Spin-Trapping Properties of 5-(Diphenylphosphinoyl)-5-methyl-4,5-dihydro-3H-pyrrole N-Oxide (DPPMDPO) / Masahiro Nishizawa, Kosei Shioji, Yoshimitsu Kurauchi [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2007. – Vol. 80 – P. 495–497. Doi: 10.1246/bcsj.80.495.
135. Wong E. H. Two approaches to the synthesis of bimetallic cage complexes of the tetraoxatetraphosphorinane $[RPO]_4$ ring / Edward H. Wong, Mark M. Turnbull, Kirk D. Hutchinson [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110 – P. 8422–8428. Doi: 10.1021/ja00233a019.

136. Busacca C. A. A Superior Method for the Reduction of Secondary Phosphine Oxides / Carl A. Busacca, Jon C. Lorenz, Nelu Grinberg [et al.] // *Org. Lett.* – 2005. – Vol. 7 – P. 4277–4280. Doi: 10.1021/ol0517832.
137. Anagnostis J. Rotational barriers in dialkylaminochlorophosphines: methyl-substituted piperidinochlorophenylphosphines / Jason Anagnostis, Mark M Turnbull // *Polyhedron.* – 2004. – Vol. 23 – P. 125–133. Doi: 10.1016/j.poly.2003.09.027.
138. Dahl O. Phosphinodithioformates. II. *S*-Alkyl *P,P*-Disubstituted Thiophosphinoyldithioformates / Otto Dahl, Ole Larsen // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – Vol. 23 – P. 3613–3615. Doi: 10.3891/acta.chem.scand.23-3613.
139. Carr S. W. *S*-Alkyl (diorganothiophosphinoyl)dithioformate, *N*-phenyl(diorganophosphino)thioformamide, and *N*-phenyl(diorganothiophosphinoyl) thioformamide complexes of platinum. Preparation and proton, phosphorus-31, and platinum-195 NMR studies / Stuart W. Carr, Ray Colton, Dainis Dakternieks// *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23 – P. 720–726. Doi: 10.1021/ic00174a017.
140. Kozeschkow K. A. Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, VII. *Mitteil.: Vereinfachte Methode zur Darstellung von Triaryl-zinnhalogeniden* / K. A. Kozeschkow, M. M. Nadj and A. P. Alexandrow // *Chem. Ber.* – 1934. – Vol. 67 – P. 1348–1349. Doi: 10.1002/cber.19340670810.
141. Pauling L. *The Chemical Bond* / Linus Pauling. – Cornell University Press, Ithaca, New York, 1976.
142. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // *J. Phys. Chem.* – 1964. – Vol. 68 – P. 441–451. Doi: 10.1021/j100785a001.
143. Kato S. Structural analysis of phenyl-germanium, -tin, and -lead dithiocarboxylates [(RCSS)_xMPh_{4-x}, M=Ge, Sn, Pb; x=1–3]: affinity between thiocarbonyl sulfur and Group 14 elements / Shinzi Katoa, Kazuyasu Tania, Nobuyuki Kitaoka [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – Vol. 611 – P. 190–199. Doi: 10.1016/S0022-328X(00)00453-8.
144. Barton D. H. R. A new method for the deoxygenation of secondary alcohols / Derek H. R. Barton, Stuart W. McCombie // *Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1975. – Vol. 1 – P. 1574–1585. Doi: 10.1039/P19750001574.

145. Singh S. Synthesis of triphenyltin(IV) hydrosulfide / Suryabhan Singh, Subrato Bhattacharya // *Inorg. Chim. Acta* – 2011. – Vol. 367 – P. 230–232.
Doi: 10.1016/j.ica.2010.12.014.
146. Boivin J. Novel radical chain reactions based on O-alkyl tin dithiocarbonates / Jean Boivin, Jose Camara, Samir Z. Zard // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114 – P. 7909–7910. Doi: 10.1021/ja00046a045.
147. Coote M. L. Substituent Effects in Xanthate-Mediated Polymerization of Vinyl Acetate: Ab Initio Evidence for an Alternative Fragmentation Pathway / Michelle L. Coote, Leo Radom // *Macromolecules* – 2004. – Vol. 37 – P. 590–596.
Doi: 10.1021/ma035477k.
148. Legge T. M. Thermal stability of reversible addition–fragmentation chain transfer/macromolecular architecture design by interchange of xanthates chain-transfer agents / Thomas M. Legge, Andrew T. Slark, Sébastien Perrier // *Polym. Sci. A Polym. Chem.* – 2006. – Vol. 68 – P. 441–451. Doi: 10.1002/pola.21803.
149. Zhou Y. Dependence of Thermal Stability on Molecular Structure of RAFT/MADIX Agents: A Kinetic and Mechanistic Study / Yanwu Zhou, Junpo He, Changxi Li [et al.] // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44 – P. 8446–8457.
Doi: 10.1021/ma201570f.
150. Talley J. J. Rhodium catalyzed dehydrogenation of triorganotin hydrides and mercaptans, preparation of triorganotin mercaptides / John J. Talley, Alice M. Colley // *Organomet. Chem.* – 1981. – Vol. 215 – P. C38–C40.
Doi: 10.1016/S0022-328X(00)80142-4.
151. Gingras M. New methodologies: fluorodemetalation of organogermanium, -tin, and -lead compounds. Applications with organometallic sulfides to produce highly active anions and spectroscopic evidence for pentavalent intermediates in substitution at tin / Marc Gingras, T. H. Chan, David N. Harpp // *Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55 – P. 2078–2090. Doi: 10.1021/jo00294a021.
152. Lockhart T. P. Metal-metal spin coupling through chalcogenides. Correlation of $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn})$ with molecular structure. Crystal structure of [(2-

- MeC₆H₄CH₂)₃Sn]₂O and [(2-MeC₆H₄)₃Sn]₂O / T.P. Lockhart, H. Puff, W. Schuh [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – Vol. 336 – P. 61–72.
Doi: 10.1016/0022-328X(89)87316-4.
153. An L. The Effect of Allylic Sulfide-Mediated Irreversible Addition-Fragment Chain Transfer on the Emulsion Polymerization Kinetics of Styrene / Li An, Zhihui Di, Biaobiao Yu [et al.] // *Polymers.* – 2015. – Vol. 7 – P. 1918–1938.
Doi: 10.3390/polym7101490.
154. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT Polymerization / Christopher Barner-Kowollik. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 64–65.
Doi: 10.1002/9783527622757.
155. Beija M. Dye-labelled polymer chains at specific sites: Synthesis by living/controlled polymerization / Mariana Beija, Marie-Thérèse Charreyre, José M.G. Martinho // *Prog. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 36 – P. 568–562.
Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.06.004.
156. Zhang B. Selective Selenol Fluorescent Probes: Design, Synthesis, Structural Determinants, and Biological Applications / Baoxin Zhang, Chunpo Ge, Juan Yao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137 – P. 757–769.
Doi: 10.1021/ja5099676.
157. Yu T. Synthesis, crystal structures and photoluminescence of 7-(*N,N'*-diethylamino)-3-phenylcoumarin derivatives / Tianzhi Yua, Jing Menga, Peng Zhang [et al.] // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2010. – Vol. 75 – P. 1036–1042. Doi: 10.1016/j.saa.2009.12.049.
158. Chen C. H. Synthesis of phosphacoumarins and phosphonocoumarins. Two new classes of fluorescent dyes / Chin H. Chen, John L. Fox, Joseph L. Lippert // *J. Heterocycl. Chem.* – 1987. – Vol. 24 – P. 931–932.
Doi: 10.1002/jhet.5570240408.
159. Bojilova A. A comparative study of the interaction of salicylaldehydes with phosphonoacetates under Knoevenagel reaction conditions. Synthesis of 1,2-benzoxaphosphorines and their dimers / Anka Bojilova, R. Nikolova, Christo Ivanov [et al.] // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol. 52 – P. 12597–12612.

- Doi: 10.1016/0040-4020(96)00748-X.
160. Li X. Synthesis of a Diverse Series of Phosphacoumarins with Biological Activity / Xueshu Li, Dongwei Zhang, Hai Pang [et al.] // *Org. Lett.* – 2005. – Vol. 7 – P. 4919–4922. Doi: 10.1021/ol051871m.
161. Knochel P. Synthèse de diènes-1,4 fonctionnalisés par addition de zinciques allyliques fonctionnalisés sur des alcynes vrais et leur cyclisation en hétérocycles ou carbocycles / P. Knochel, J. F. Normant // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – Vol. 309 – P. 1–23. Doi: 10.1016/S0022-328X(00)99569-X.
162. Donovalová J. Spectral Properties of Substituted Coumarins in Solution and Polymer Matrices / Jana Donovalová, Marek Cigáň, Henrieta Stankovičová [et al.] // *Molecules* – 2012. – Vol. 17 – P. 3259–3276.
Doi: 10.3390/molecules17033259.
163. Farinha J. P. S. Understanding Fluorescence Quenching in Polymers Obtained by RAFT / J. P. S. Farinha, Paula Relógio, Marie-Thérèse Charreyre [et al.] // *Macromolecules* – 2007. – Vol. 40 – P. 4680–4690. Doi: 10.1021/ma070444g.
164. Glaria A. Understanding the Role of ω -End Groups and Molecular Weight in the Interaction of PNIPAM with Gold Surfaces / Arnaud Glaria, Mariana Beija, Romain Bordes [et al.] // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25 – P. 1868–1876.
Doi: 10.1021/cm400480p.
165. Fulmer G. R. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist / Gregory R. Fulmer, Alexander J. M. Miller, Nathaniel H. Sherden [et al.] // *Organometallics* – 2010. – Vol. 29 – P. 2176–2179.
Doi: 10.1021/om100106e.
166. Trathnigg B. Size-Exclusion Chromatography of Polymers / Bernd Trathnigg // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. – 2006. – P. 2032–2058.
Doi: 10.1002/9780470027318.a2032.
167. SADABS, Програма для збору даних, Bruker – AXS.
168. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – Vol. A64 – P. 112–122. Doi: 10.1107/S0108767307043930.

ДОДАТОК

ПЕРЕЛІК ДОДАТКІВ

Додаток 1. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 а	188
Додаток 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 а	188
Додаток 3. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 б	189
Додаток 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 б	189
Додаток 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 б	190
Додаток 6. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 с	190
Додаток 7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 с	191
Додаток 8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 с	191
Додаток 9. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 д	192
Додаток 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 д	192
Додаток 11. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 д	193
Додаток 12. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 е	193
Додаток 13. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 е	194
Додаток 14. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 е	194
Додаток 15. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 ф	195
Додаток 16. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 ф	195
Додаток 17. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 ф	196
Додаток 18. Результати РСД сполуки 2.4 б	196
Додаток 19. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.4 б	197
Додаток 20. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.4 б	198
Додаток 21. Результати РСД сполуки 2.4 б	201
Додаток 22. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.4 б	202
Додаток 23. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.4 б	202
Додаток 24. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 а	205
Додаток 25. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 а	205
Додаток 26. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 а	206
Додаток 27. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 б	206
Додаток 28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 б	207

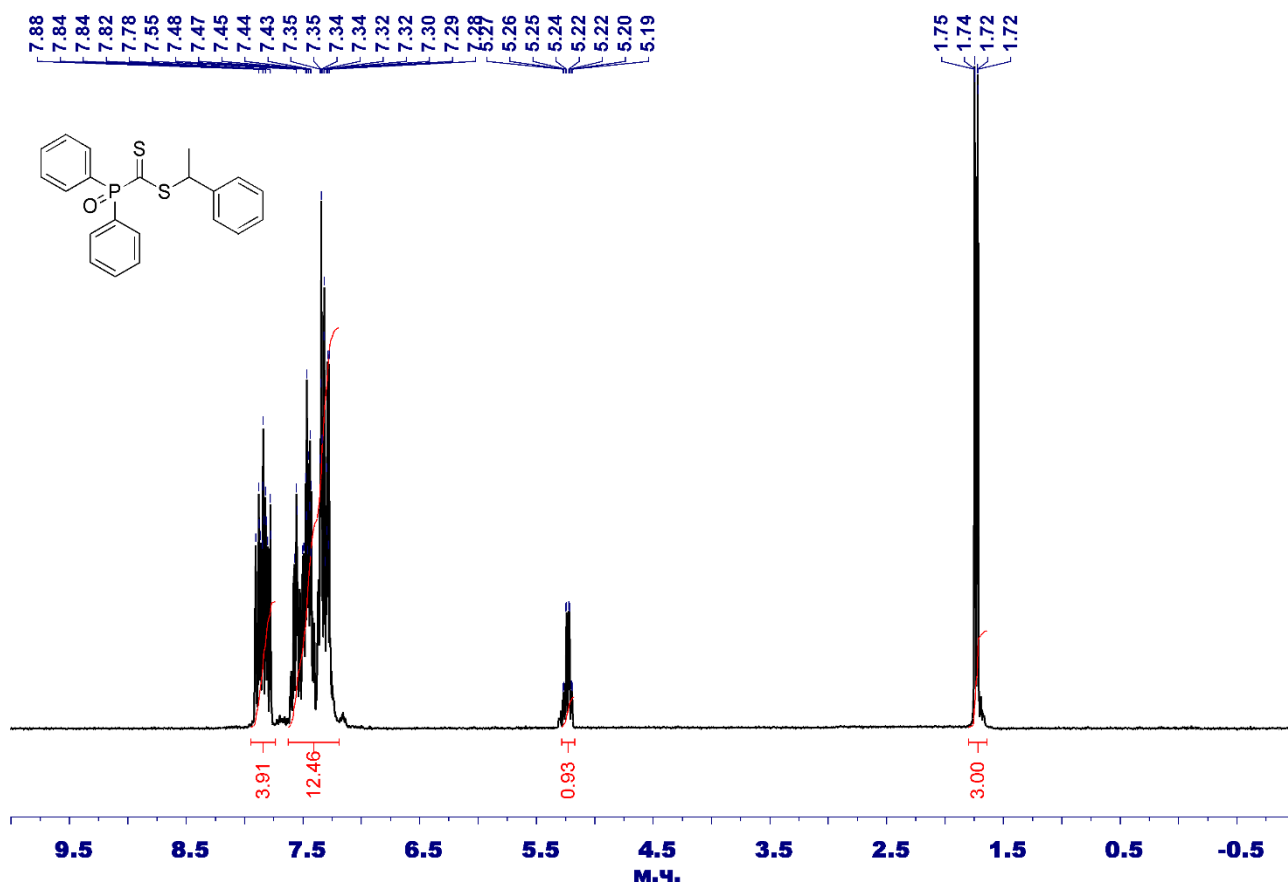
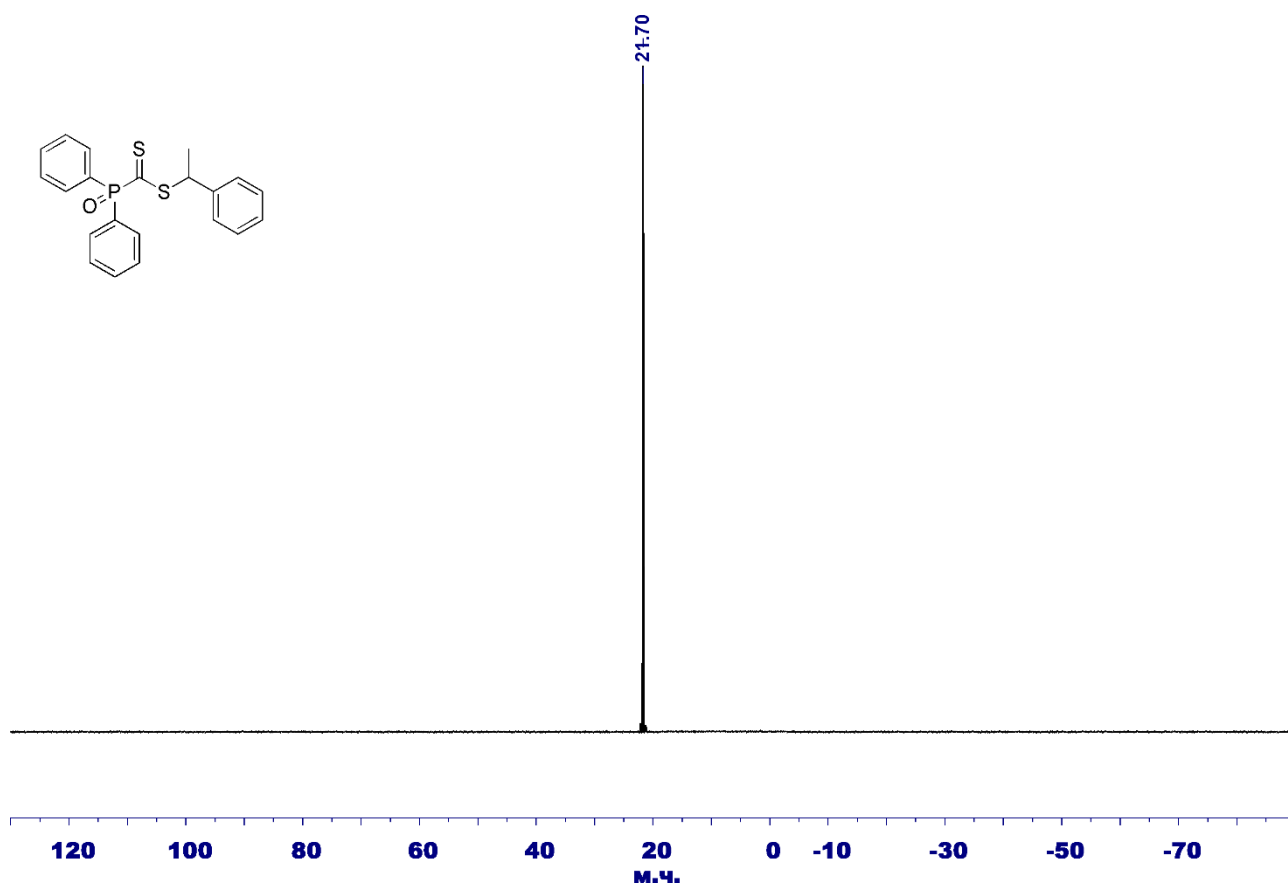
Додаток 29. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 b	207
Додаток 30. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 c	208
Додаток 31. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 c	208
Додаток 32. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 c	209
Додаток 33. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 d	209
Додаток 34. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 d	210
Додаток 35. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 d	210
Додаток 36. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 d	211
Додаток 37. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 e	211
Додаток 38. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 e	212
Додаток 39. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 e	212
Додаток 40. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 f	213
Додаток 41. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 f	213
Додаток 42. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 f	214
Додаток 43. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 g	214
Додаток 44. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 g	215
Додаток 45. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 g	215
Додаток 46. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 h	216
Додаток 47. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 h	216
Додаток 48. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 h	217
Додаток 49. Результати РСД сполуки 2.7 b	217
Додаток 50. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 b	218
Додаток 51. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 b	219
Додаток 52. Результати РСД сполуки 2.7 c	221
Додаток 53. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 c	222
Додаток 54. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 c	223
Додаток 55. Результати РСД сполуки 2.7 d	225
Додаток 56. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 d	226
Додаток 57. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 d	226
Додаток 58. Результати РСД сполуки 2.7 f	228

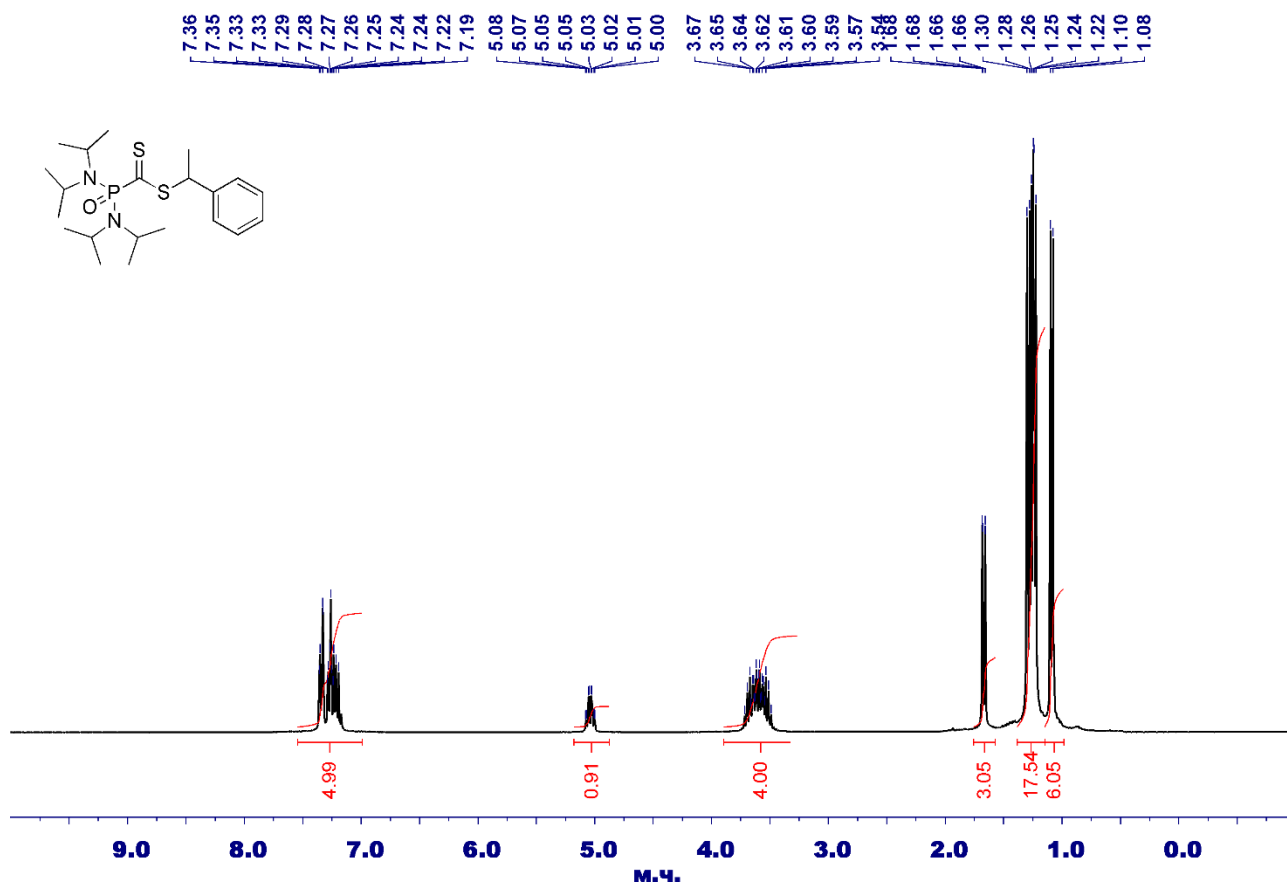
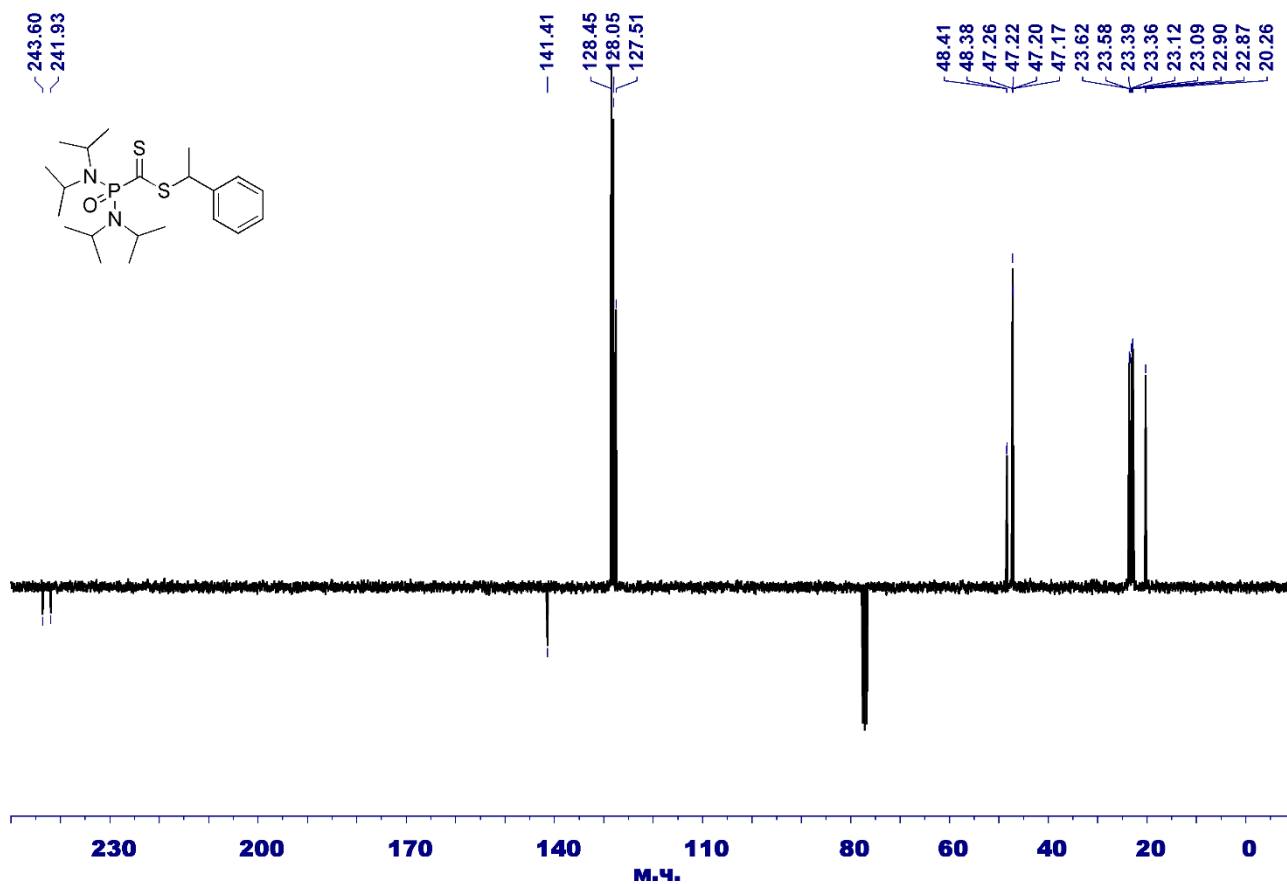
Додаток 59. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 f	229
Додаток 60. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 f	230
Додаток 61. Результати РСД сполуки 2.7 g	232
Додаток 62. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 g	233
Додаток 63. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 g	234
Додаток 64. Результати РСД сполуки 2.7 h	236
Додаток 65. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 h	237
Додаток 66. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 h	238
Додаток 67. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 i	240
Додаток 68. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 i	240
Додаток 69. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 i	241
Додаток 70. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 j	241
Додаток 71. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 j	242
Додаток 72. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 j	242
Додаток 73. Результати РСД сполуки 2.7 i	243
Додаток 74. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 i	244
Додаток 75. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 i	244
Додаток 76. Результати РСД сполуки 2.7 j	246
Додаток 77. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.7 j	247
Додаток 78. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.7 j	247
Додаток 79. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.10	249
Додаток 80. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.10	250
Додаток 81. Результати РСД сполуки 2.10	250
Додаток 82. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 2.10	251
Додаток 83. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 2.10	253
Додаток 84. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.13	257
Додаток 85. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.13	257
Додаток 86. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.13	258
Додаток 87. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.14	258
Додаток 88. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.14	259

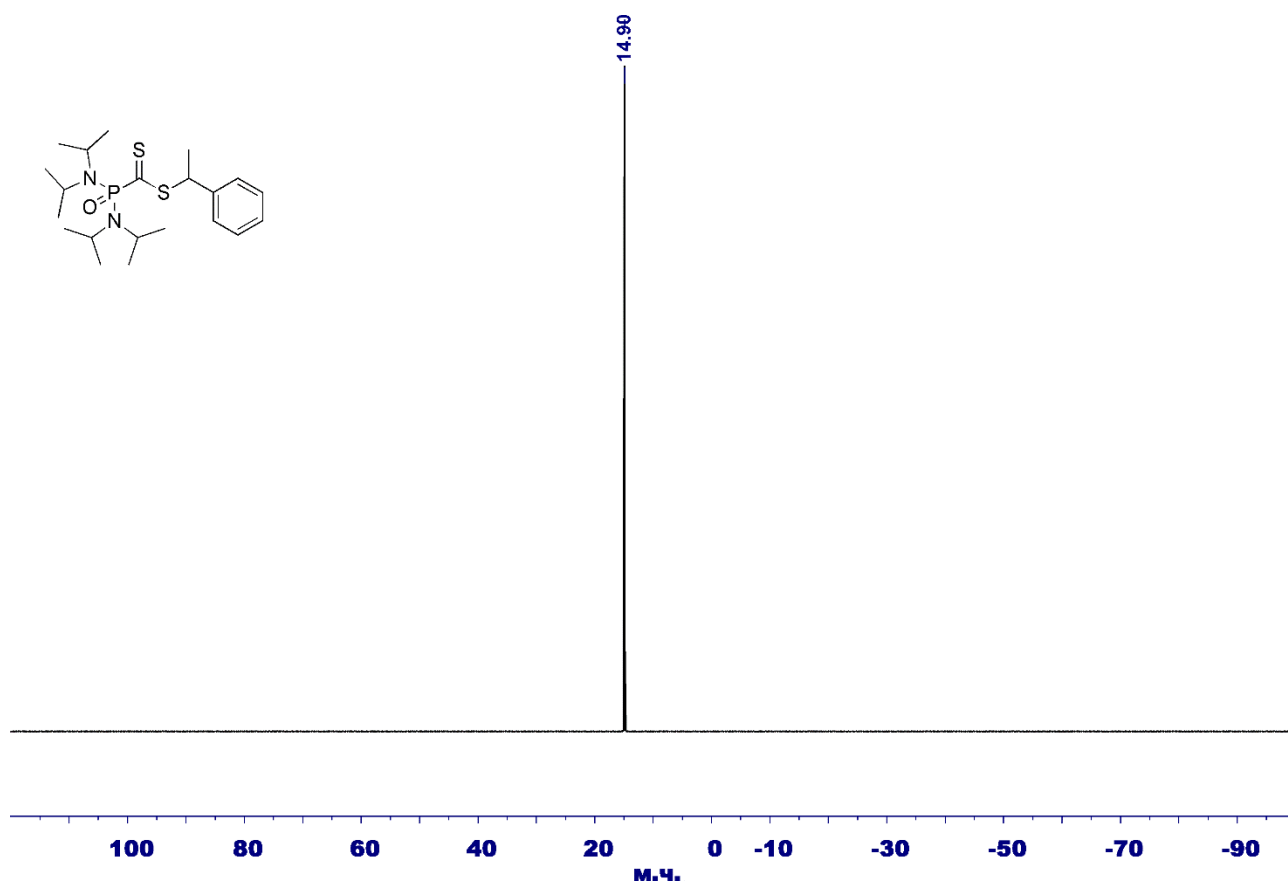
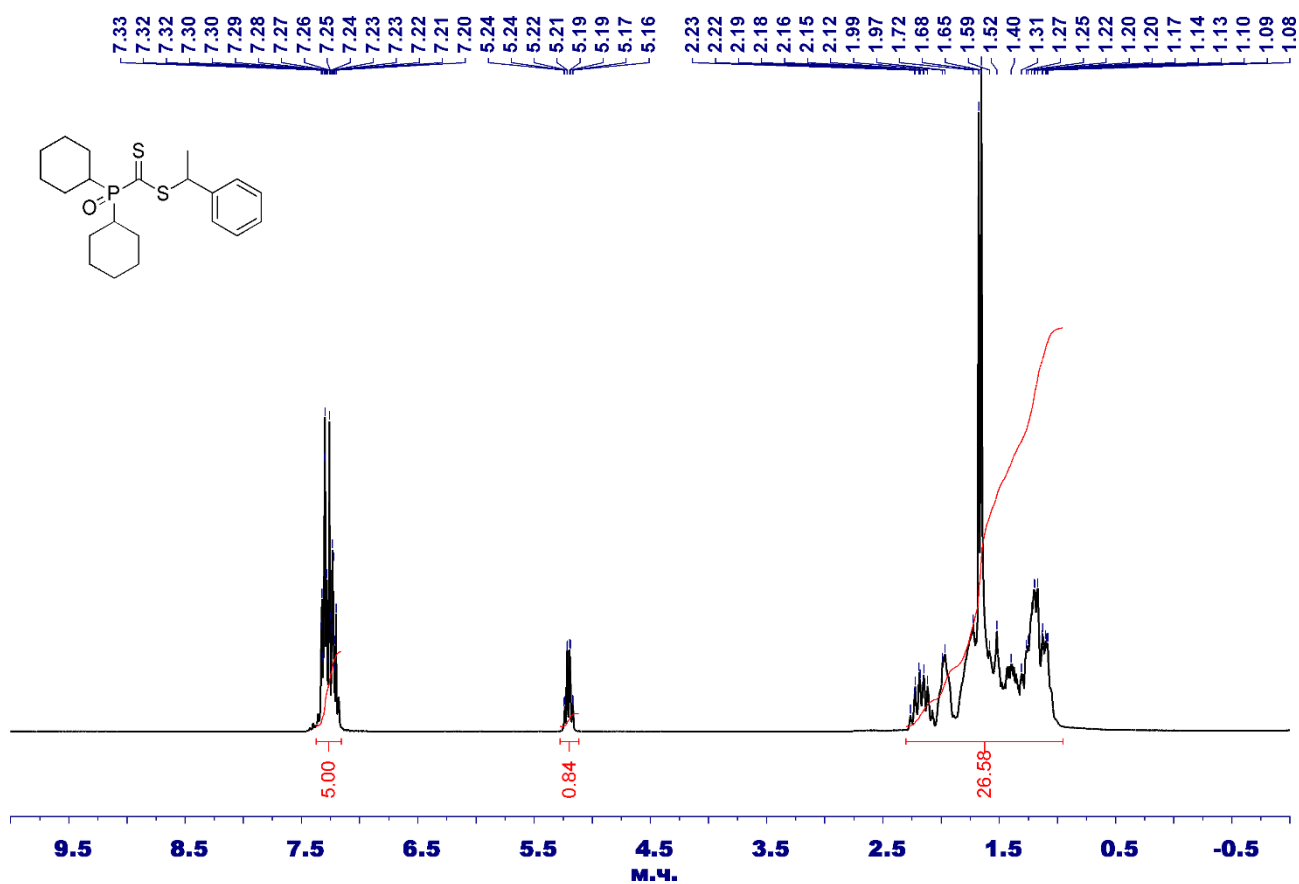
Додаток 89. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.14	259
Додаток 90. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 а	260
Додаток 91. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 а	260
Додаток 92. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 б	261
Додаток 93. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 б	261
Додаток 94. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 с	262
Додаток 95. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 с	262
Додаток 96. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 д	263
Додаток 97. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 д	263
Додаток 98. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 е	264
Додаток 99. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 е	264
Додаток 100. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 ф	265
Додаток 101. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.4 ф	265
Додаток 102. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 а	266
Додаток 103. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 а	266

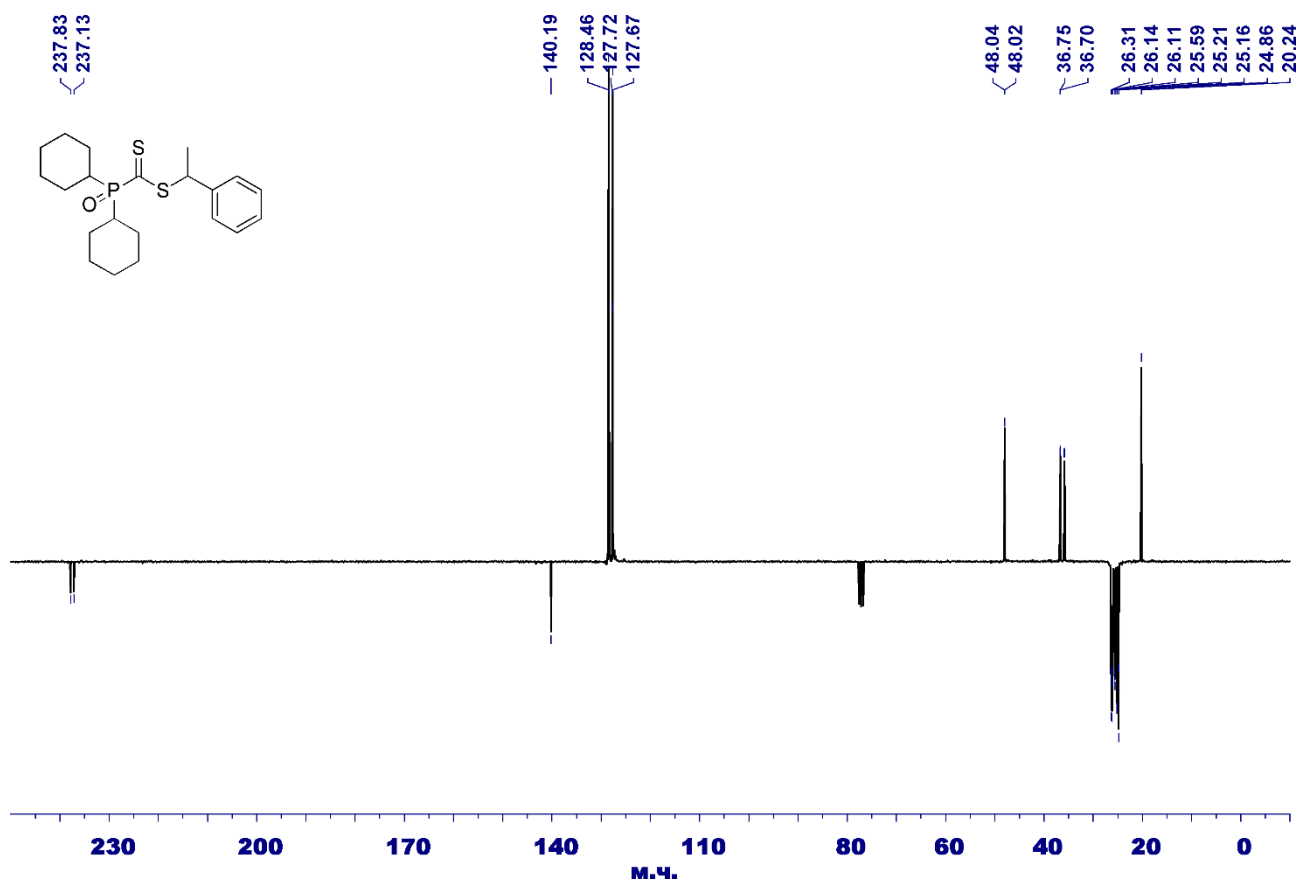
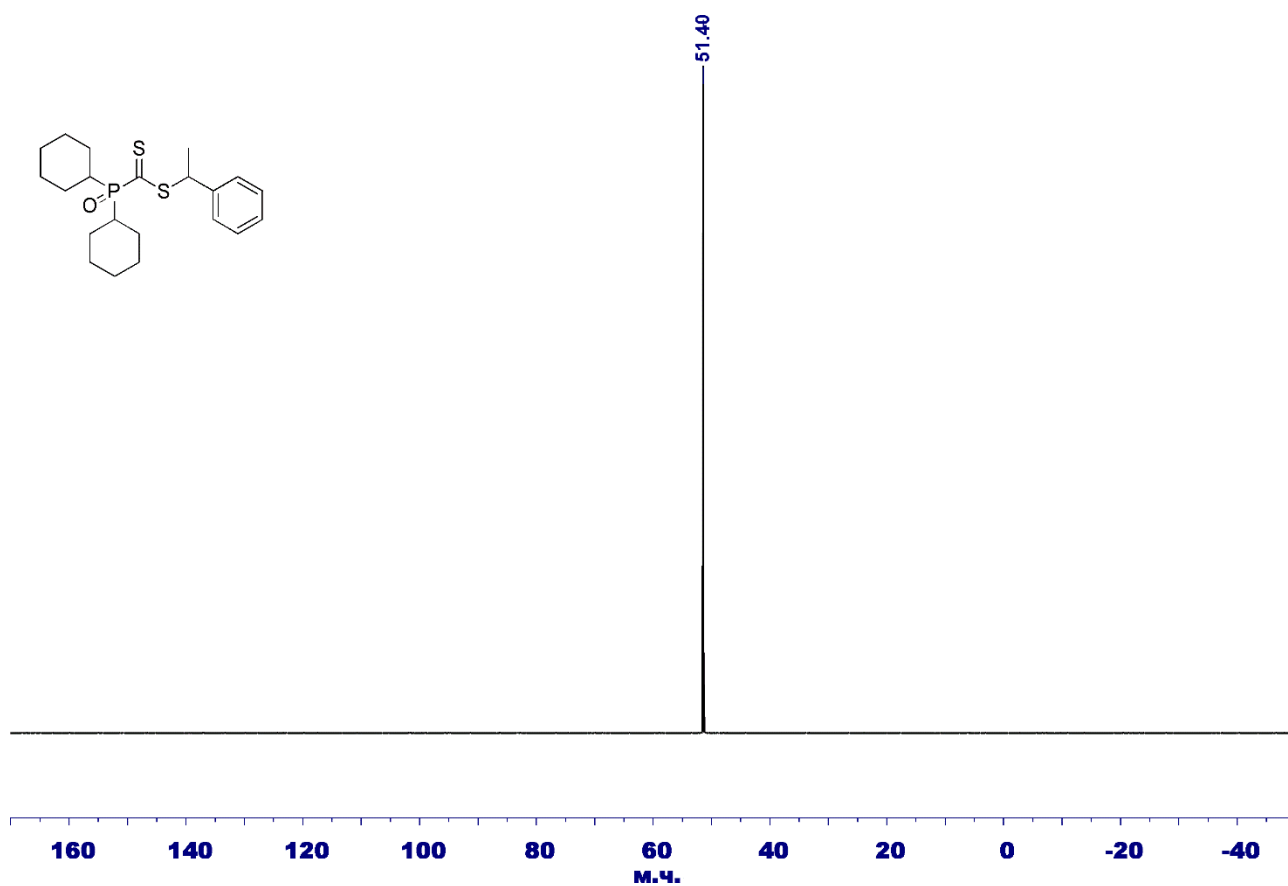
Додаток 104. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 б	267
Додаток 105. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 с	267
Додаток 106. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 с	268
Додаток 107. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 д	268
Додаток 108. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 д	269
Додаток 109. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 е	269
Додаток 110. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 е	270
Додаток 111. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 ф	270
Додаток 112. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки 2.4 ф	271
Додаток 113. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході кополімеризації St та ВА за участю сполуки 2.4 с	271
Додаток 114. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки 2.7 а	272
Додаток 115. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації МА за участю сполуки 2.7 а	272
Додаток 116. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.5	273
Додаток 117. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.5	273
Додаток 118. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.6	274
Додаток 119. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.6	274
Додаток 120. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.7	275
Додаток 121. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.7	275

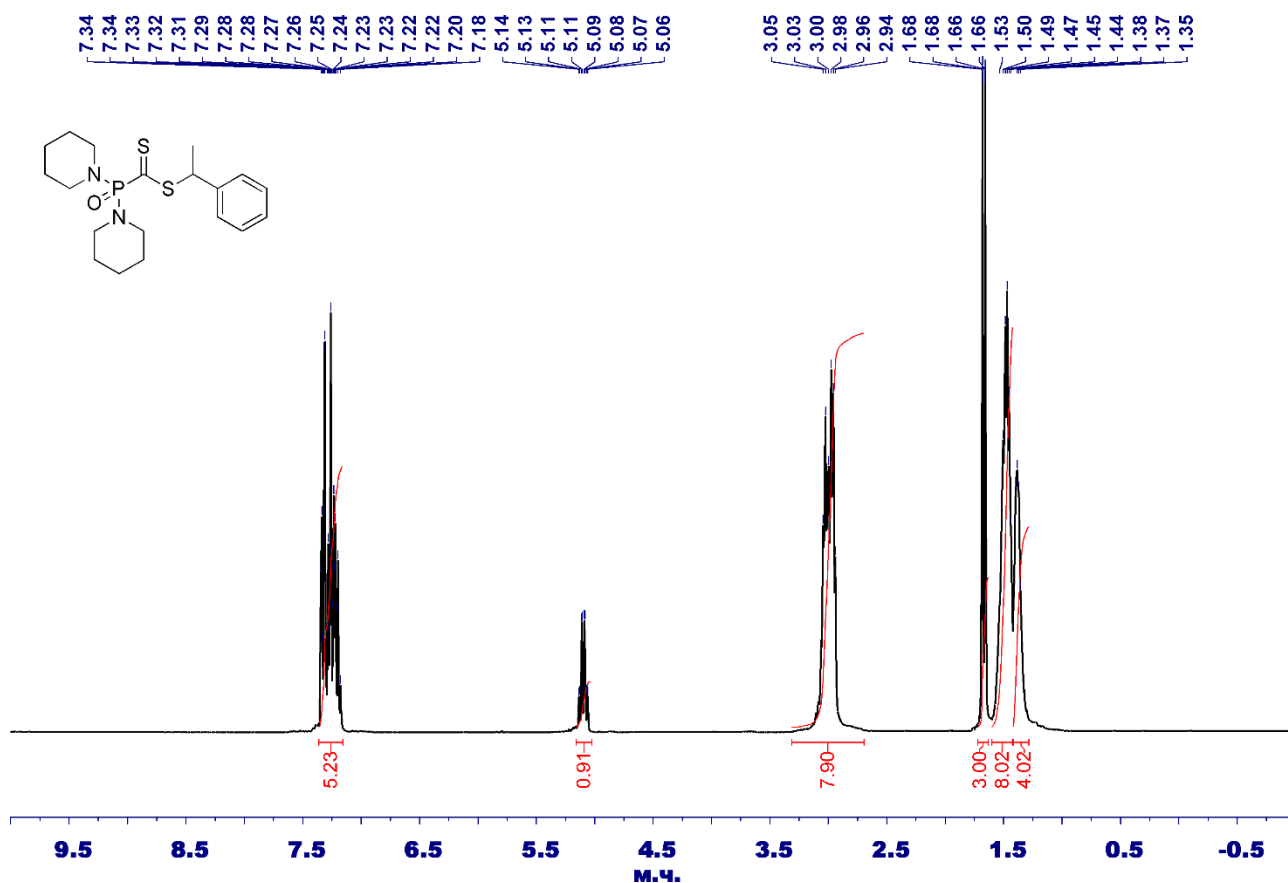
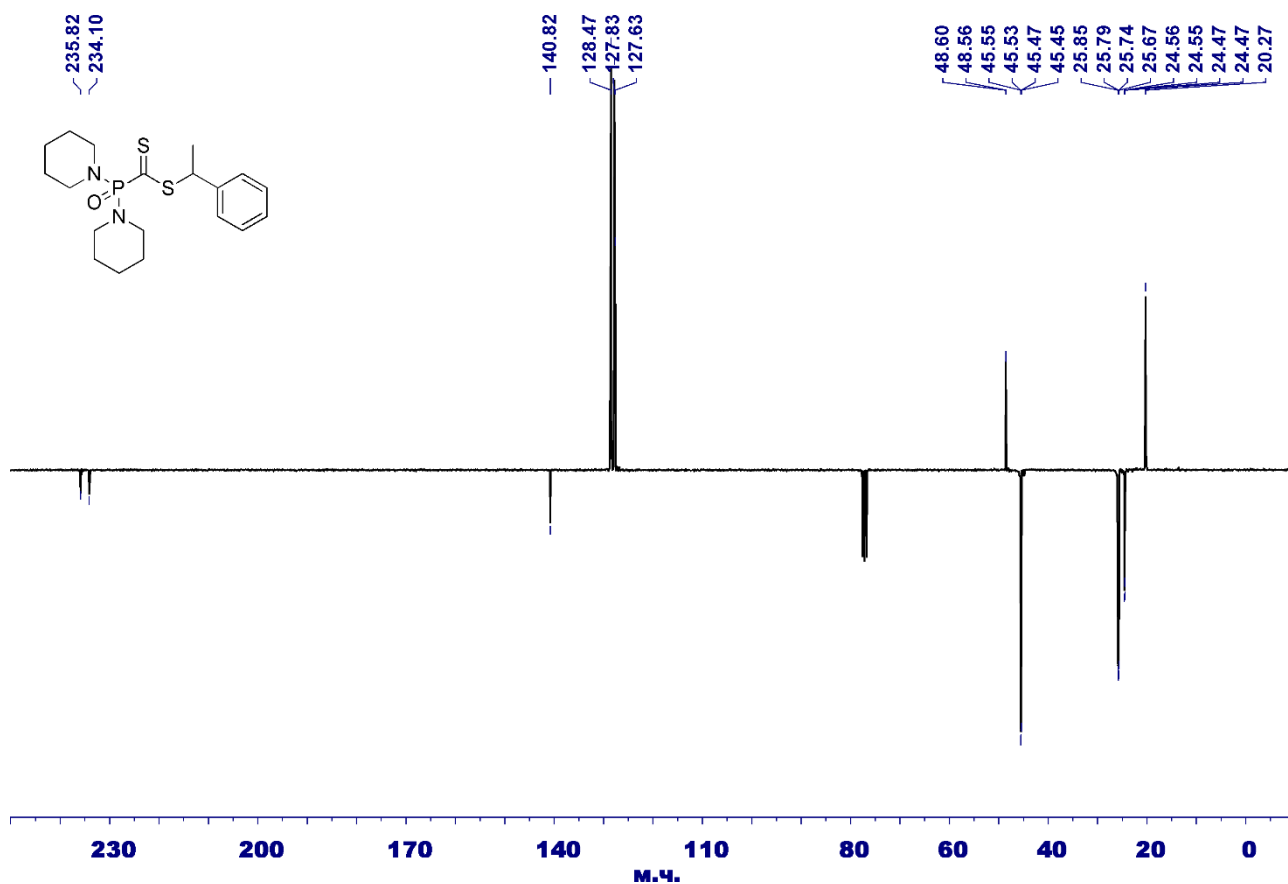
	187
Додаток 122. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.8	276
Додаток 123. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.8	276
Додаток 124. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.8	277
Додаток 125. Результати РСД сполуки 4.5	277
Додаток 126. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 4.5	278
Додаток 127. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 4.5	279
Додаток 128. Результати РСД сполуки 4.6	281
Додаток 129. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 4.6	282
Додаток 130. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 4.6	282
Додаток 131. Результати РСД сполуки 4.7	284
Додаток 132. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 4.7	285
Додаток 133. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 4.7	286
Додаток 134. Результати РСД сполуки 4.8	289
Додаток 135. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 4.8	290
Додаток 136. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 4.8	291
Додаток 137. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.11	295
Додаток 138. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.11	295
Додаток 139. ^{31}P ЯМР спектр сполуки 4.11	296
Додаток 140. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.12	296
Додаток 141. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.12	297
Додаток 142. ^{31}P ЯМР спектр сполуки 4.12	297
Додаток 143. Результати РСД сполуки 4.11	298
Додаток 144. Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 4.11	299
Додаток 145. Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 4.11	299

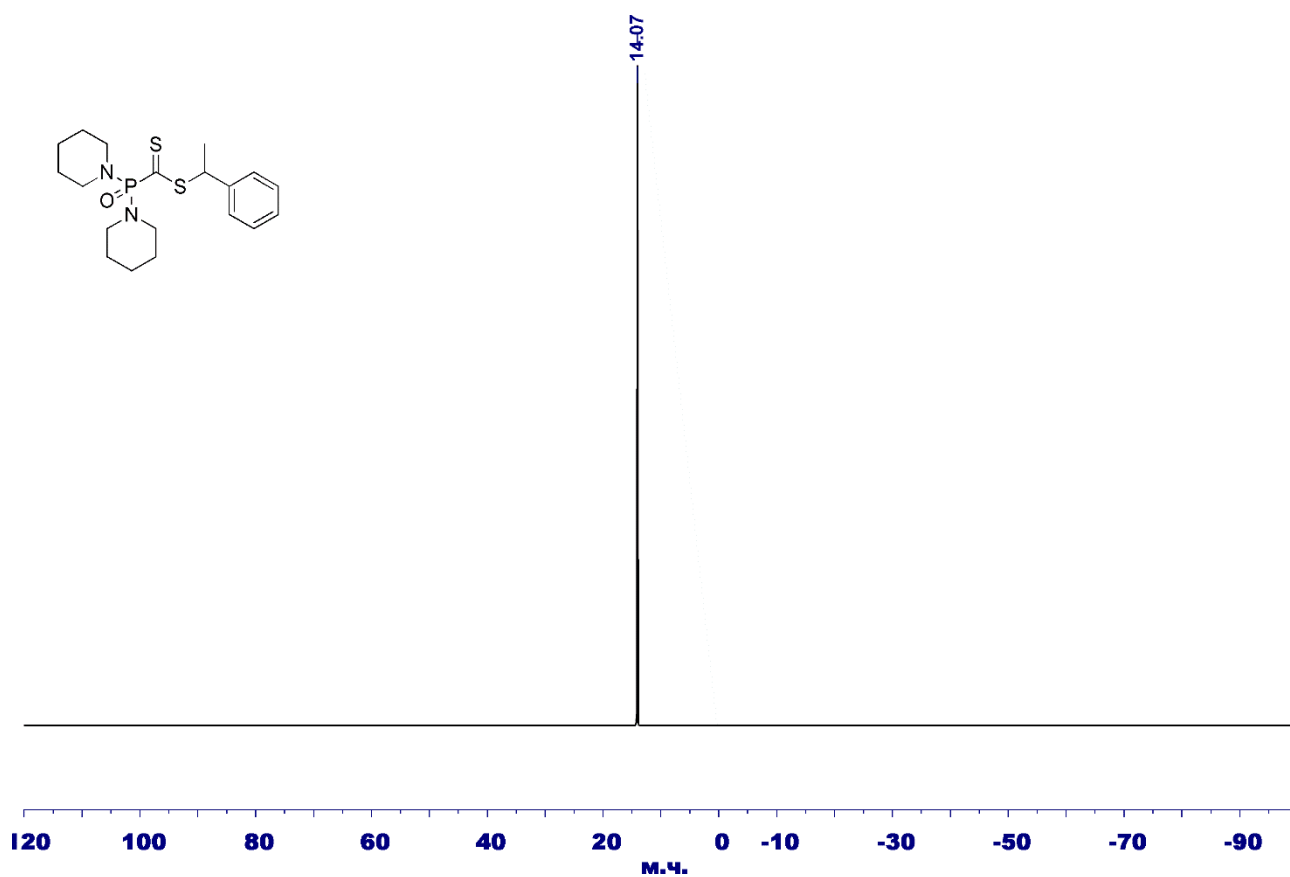
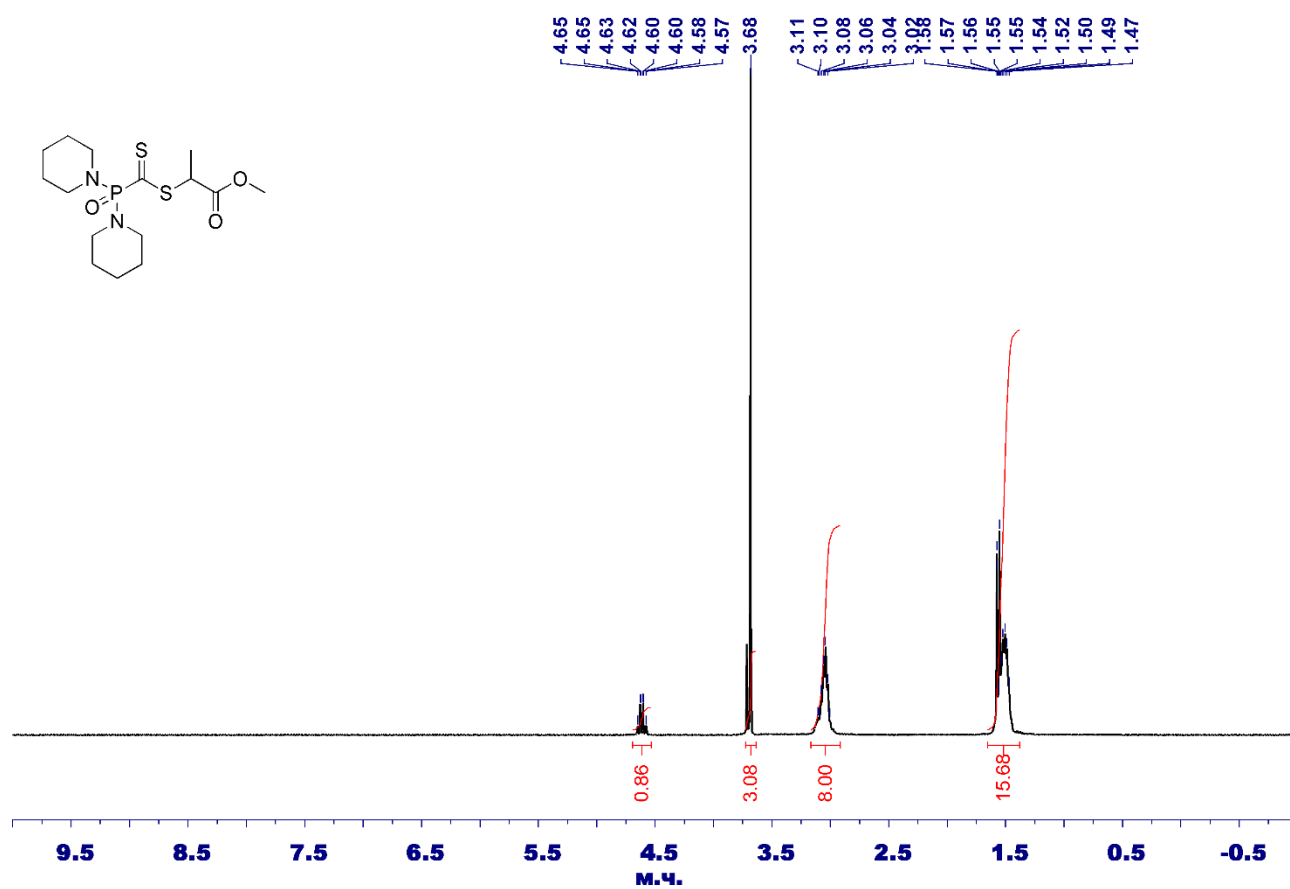
Додаток 1. ¹H ЯМР спектр сполуки 2.4 аДодаток 2. ³¹P{¹H} ЯМР спектр сполуки 2.4 а

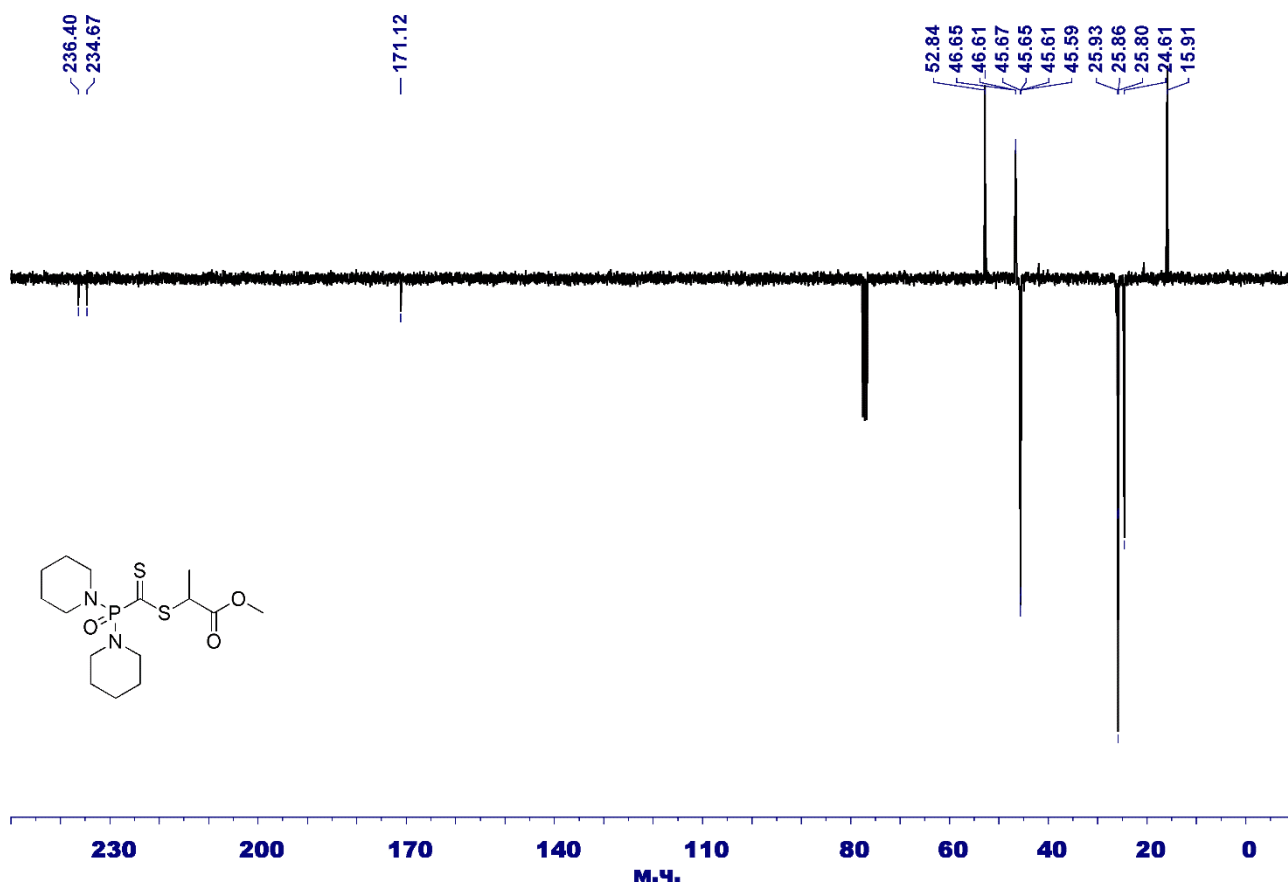
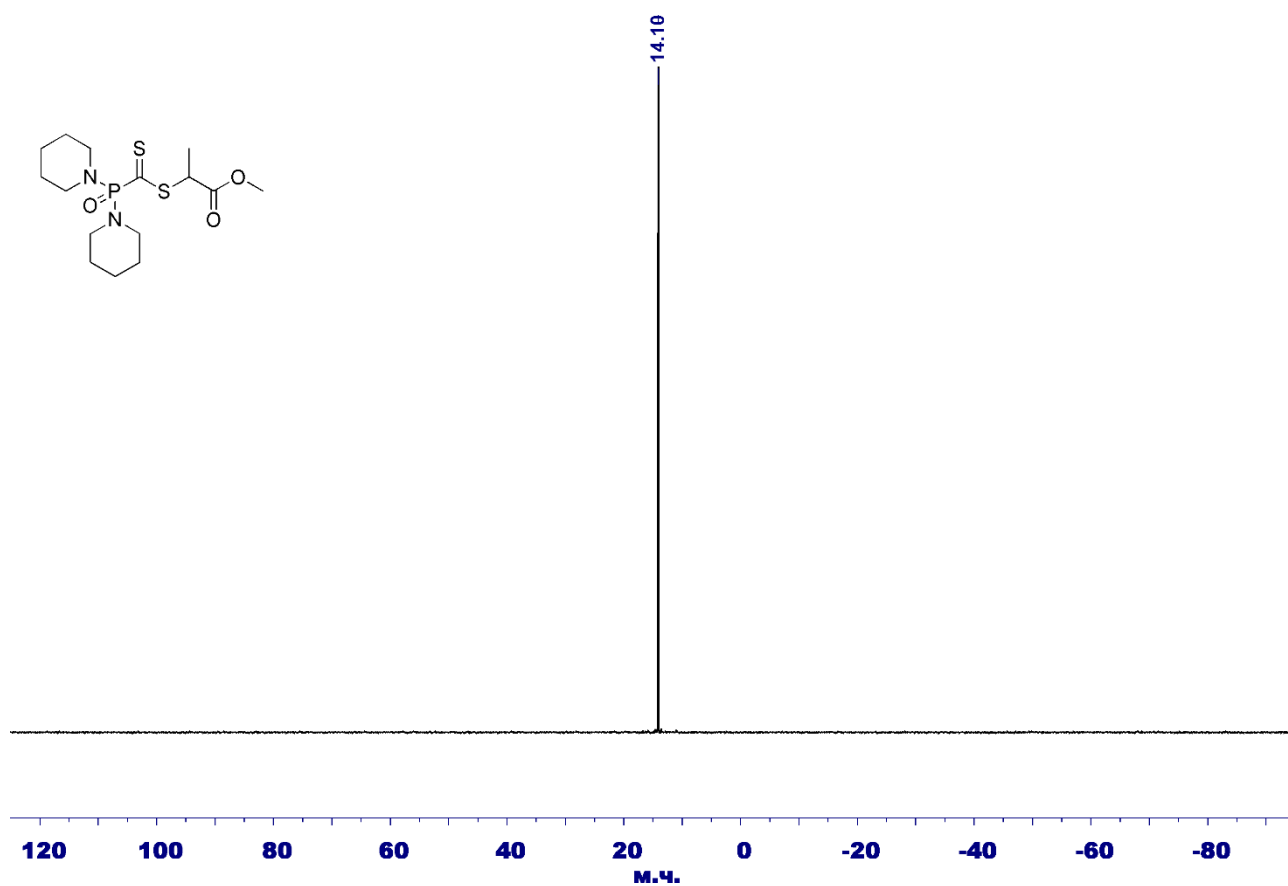
Додаток 3. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 бДодаток 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 б

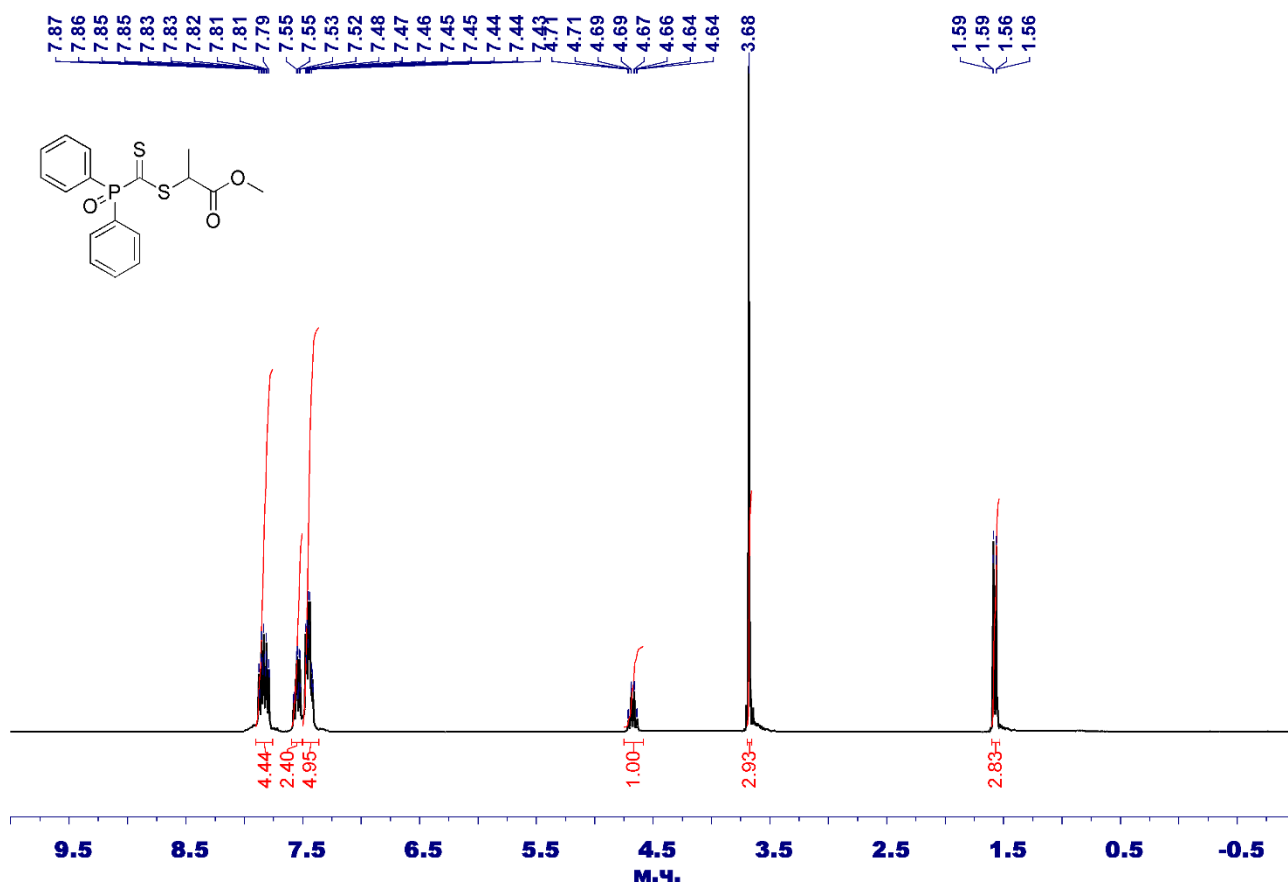
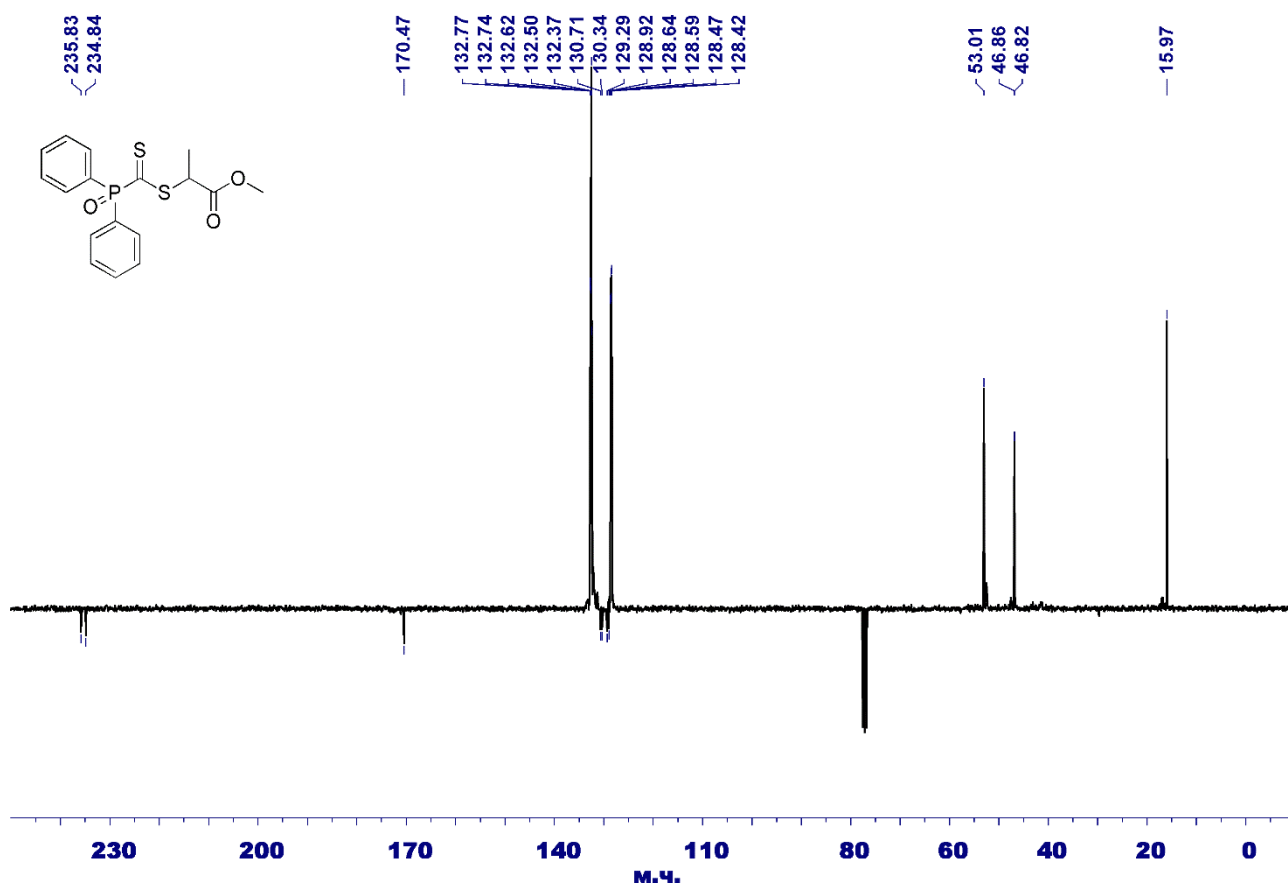
Додаток 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 бДодаток 6. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 с

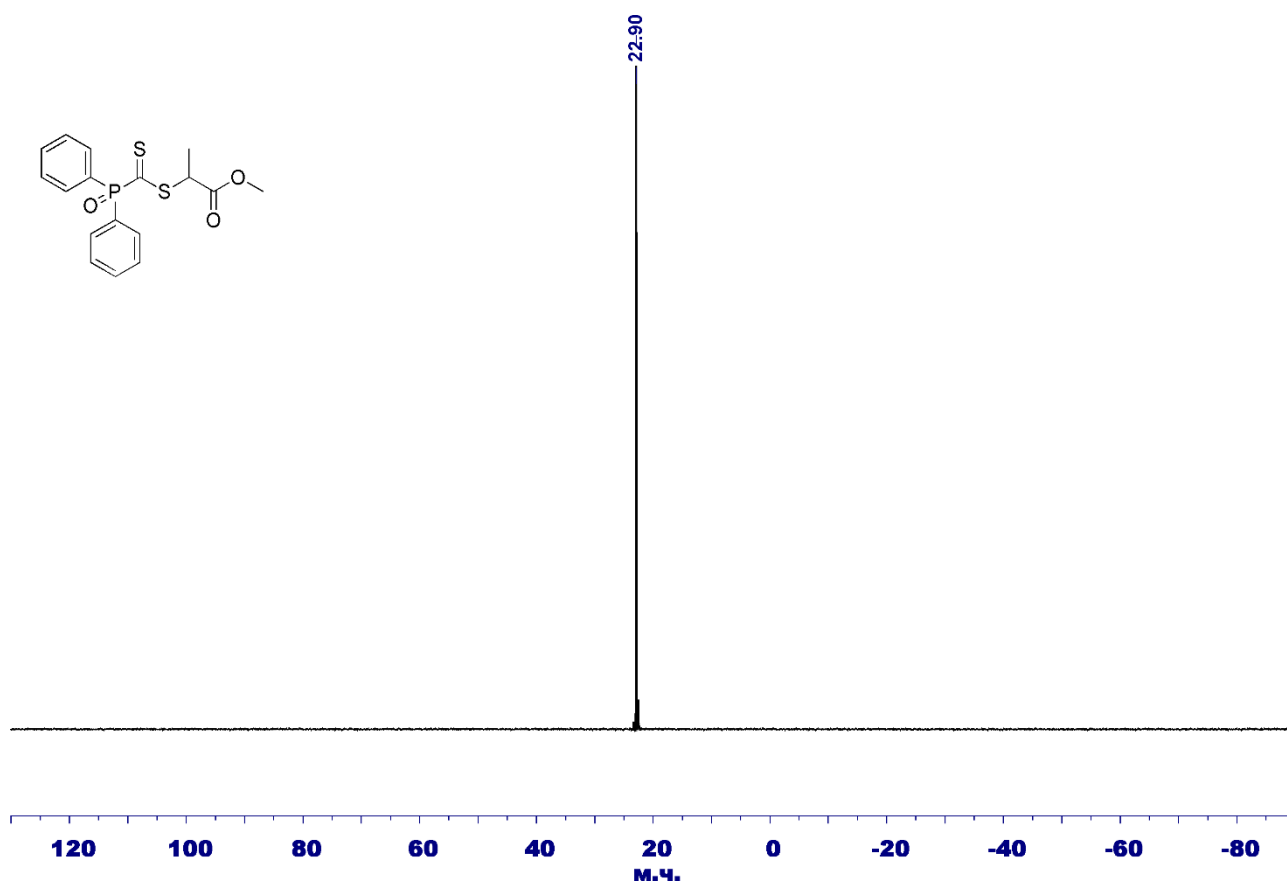
Додаток 7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 сДодаток 8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 с

Додаток 9. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 dДодаток 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 d

Додаток 11. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 dДодаток 12. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 e

Додаток 13. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 еДодаток 14. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 е

Додаток 15. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.4 fДодаток 16. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 f

Додаток 17. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.4 f

Додаток 18

Результати РСД сполуки 2.4 b

Прилад	Bruker Карра APEX II Quazar
Молекулярна формула	$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{OPS}_2$
Молекулярна маса, M_r	428,62
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å ($\text{MoK}\alpha$)
Сингонія	Моноклинна
Просторова група	Cc
a	10,8007(12) Å
b	31,284(3) Å
c	7,6073(9) Å
α	90 °
β	107,924(4) °
γ	90 °

Об'єм елементарної комірки, V	2445,7(5) Å ³
Число молекул в комірни, Z	4
Густина, ρ	1,164 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	0,296 мм ⁻¹
$F(000)$	928
Розміри кристалу	0,15x0,15x0,10 мм
Вигляд кристалу	Пурпурний блок
Межі кута θ	5,21–26,37 °
Межі індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-38 \leq k \leq 38$; $-9 \leq l \leq 9$
Зібрані відображення/унікальні	18261/4958
Дані/ступені обмеження/параметри	4958/2/253
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,004
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0431$; $wR = 0,0722$
R індекси для всіх даних	$R = 0,065$; $wR = 0,0797$
Дифракційні екстремуми	0,193 та -0,23 еÅ ⁻³

Додаток 19

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.4 b**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
P1–O1	1,474(2)	C5–C7	1,523(4)	C12–H12C	0,98
P1–N1	1,641(2)	C6–H6A	0,98	C13–H13A	0,981
P1–N2	1,655(2)	C6–H6B	0,981	C13–H13B	0,98
P1–C1	1,868(2)	C6–H6C	0,979	C13–H13C	0,98
S1–C1	1,720(3)	C7–H7A	0,981	C14–H14	1,001
S1–C14	1,835(2)	C7–H7B	0,98	C14–C15	1,534(4)
S2–C1	1,634(3)	C7–H7C	0,98	C14–C16	1,515(4)
N1–C2	1,478(4)	C8–H8	0,999	C15–H15A	0,98
N1–C5	1,486(4)	C8–C9	1,522(4)	C15–H15B	0,979

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
N2–C8	1,497(3)	C8–C10	1,530(4)	C15–H15C	0,98
N2–C11	1,482(4)	C9–H9A	0,979	C16–C17	1,392(5)
C2–H2	1	C9–H9B	0,98	C16–C21	1,382(4)
C2–C3	1,523(6)	C9–H9C	0,981	C17–H17	0,951
C2–C4	1,523(4)	C10–H10A	0,98	C17–C18	1,376(5)
C3–H3A	0,98	C10–H10B	0,98	C18–H18	0,95
C3–H3B	0,98	C10–H10C	0,98	C18–C19	1,366(6)
C3–H3C	0,98	C11–H11	1	C19–H19	0,949
C4–H4A	0,98	C11–C12	1,536(4)	C19–C20	1,386(6)
C4–H4B	0,981	C11–C13	1,518(4)	C20–H20	0,949
C4–H4C	0,981	C12–H12A	0,98	C20–C21	1,391(5)
C5–H5	1,001	C12–H12B	0,981	C21–H21	0,951
C5–C6	1,519(4)				

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.4 б**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
O1–P1–N1	111,9(1)	C8–C9–H9B	109,5
O1–P1–N2	113,3(1)	C8–C9–H9C	109,4
O1–P1–C1	106,8(1)	H9A–C9–H9B	109,5
N1–P1–N2	111,6(1)	H9A–C9–H9C	109,5
N1–P1–C1	109,6(1)	H9B–C9–H9C	109,4
N2–P1–C1	103,1(1)	C8–C10–H10A	109,5
C1–S1–C14	105,0(1)	C8–C10–H10B	109,4
P1–N1–C2	120,6(2)	C8–C10–H10C	109,5
P1–N1–C5	123,5(2)	H10A–C10–H10B	109,4
C2–N1–C5	115,9(2)	H10A–C10–H10C	109,5

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
P1–N2–C8	119,0(2)	H10B–C10–H10C	109,5
P1–N2–C11	125,1(2)	N2–C11–H11	107,1
C8–N2–C11	115,6(2)	N2–C11–C12	112,1(2)
P1–C1–S1	108,5(1)	N2–C11–C13	111,7(2)
P1–C1–S2	125,0(1)	H11–C11–C12	107,1
S1–C1–S2	126,5(2)	H11–C11–C13	107,1
N1–C2–H2	106,2	C12–C11–C13	111,5(2)
N1–C2–C3	112,8(3)	C11–C12–H12A	109,5
N1–C2–C4	112,0(3)	C11–C12–H12B	109,4
H2–C2–C3	106,2	C11–C12–H12C	109,5
H2–C2–C4	106,2	H12A–C12–H12B	109,5
C3–C2–C4	112,7(3)	H12A–C12–H12C	109,5
C2–C3–H3A	109,5	H12B–C12–H12C	109,4
C2–C3–H3B	109,5	C11–C13–H13A	109,5
C2–C3–H3C	109,5	C11–C13–H13B	109,5
H3A–C3–H3B	109,4	C11–C13–H13C	109,4
H3A–C3–H3C	109,4	H13A–C13–H13B	109,4
H3B–C3–H3C	109,4	H13A–C13–H13C	109,5
C2–C4–H4A	109,5	H13B–C13–H13C	109,4
C2–C4–H4B	109,5	S1–C14–H14	108,8
C2–C4–H4C	109,4	S1–C14–C15	106,0(2)
H4A–C4–H4B	109,4	S1–C14–C16	111,5(2)
H4A–C4–H4C	109,6	H14–C14–C15	108,8
H4B–C4–H4C	109,5	H14–C14–C16	108,8
N1–C5–H5	107,1	C15–C14–C16	112,9(2)
N1–C5–C6	113,5(2)	C14–C15–H15A	109,5
N1–C5–C7	111,1(2)	C14–C15–H15B	109,5
H5–C5–C6	107,2	C14–C15–H15C	109,5

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H5-C5-C7	107,1	H15A-C15-H15B	109,5
C6-C5-C7	110,5(3)	H15A-C15-H15C	109,5
C5-C6-H6A	109,4	H15B-C15-H15C	109,4
C5-C6-H6B	109,4	C14-C16-C17	119,2(2)
C5-C6-H6C	109,5	C14-C16-C21	122,7(3)
H6A-C6-H6B	109,5	C17-C16-C21	118,0(3)
H6A-C6-H6C	109,5	C16-C17-H17	119,4
H6B-C6-H6C	109,5	C16-C17-C18	121,3(3)
C5-C7-H7A	109,5	H17-C17-C18	119,4
C5-C7-H7B	109,4	C17-C18-H18	119,9
C5-C7-H7C	109,5	C17-C18-C19	120,2(3)
H7A-C7-H7B	109,4	H18-C18-C19	119,9
H7A-C7-H7C	109,5	C18-C18-H19	119,9
H7B-C7-H7C	109,6	C18-C19-C20	120,0(4)
N2-C8-H8	106,2	H19-C19-C20	120
N2-C8-C9	113,8(2)	C19-C20-H20	120,2
N2-C8-C10	111,6(2)	C19-C20-C21	119,6(3)
H8-C8-C9	106,3	H20-C20-C21	120,2
H8-C8-C10	106,3	C16-C21-C20	120,9(3)
C9-C8-C10	112,0(2)	C16-C21-H21	119,6
C8-C9-H9A	109,5	C20-C21-H21	119,5

Результати РСД сполуки **2.4 b**

Прилад	Bruker Кappa APEX II Quazar
Молекулярна формула	$C_{21}H_{31}OPS_2 \cdot 1/2 H_2O$
Молекулярна маса, M_r	403,56
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo $_{K\alpha}$)
Сингонія	Моноклинна
Просторова група	P2 $_1$ /c
a	12,9344(12) Å
b	13,5745(13) Å
c	12,3561(12) Å
α	90 °
β	95,213(5) °
γ	90 °
Об'єм елементарної комірки, V	2160,5(4) Å 3
Число молекул в комірниці, Z	4
Густина, ρ	1,241 г/см 3
Коефіцієнт абсорбції, μ	0,33 мм $^{-1}$
$F(000)$	868
Розміри кристалу	0,18x0,04x0,04 мм
Вигляд кристалу	Безбарвна голка
Межі кута θ	5,1–26,37 °
Межі індексів	$-15 \leq h \leq 16$; $-16 \leq k \leq 16$; $-15 \leq l \leq 13$
Зібрані відображення/унікальні	18781/4379
Дані/ступені обмеження/параметри	4379/2/242
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,051
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0431$; $wR = 0,0862$
R індекси для всіх даних	$R = 0,685$; $wR = 0,0967$
Дифракційні екстремуми	0,449 та -0,275 еÅ $^{-3}$

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.4 б**

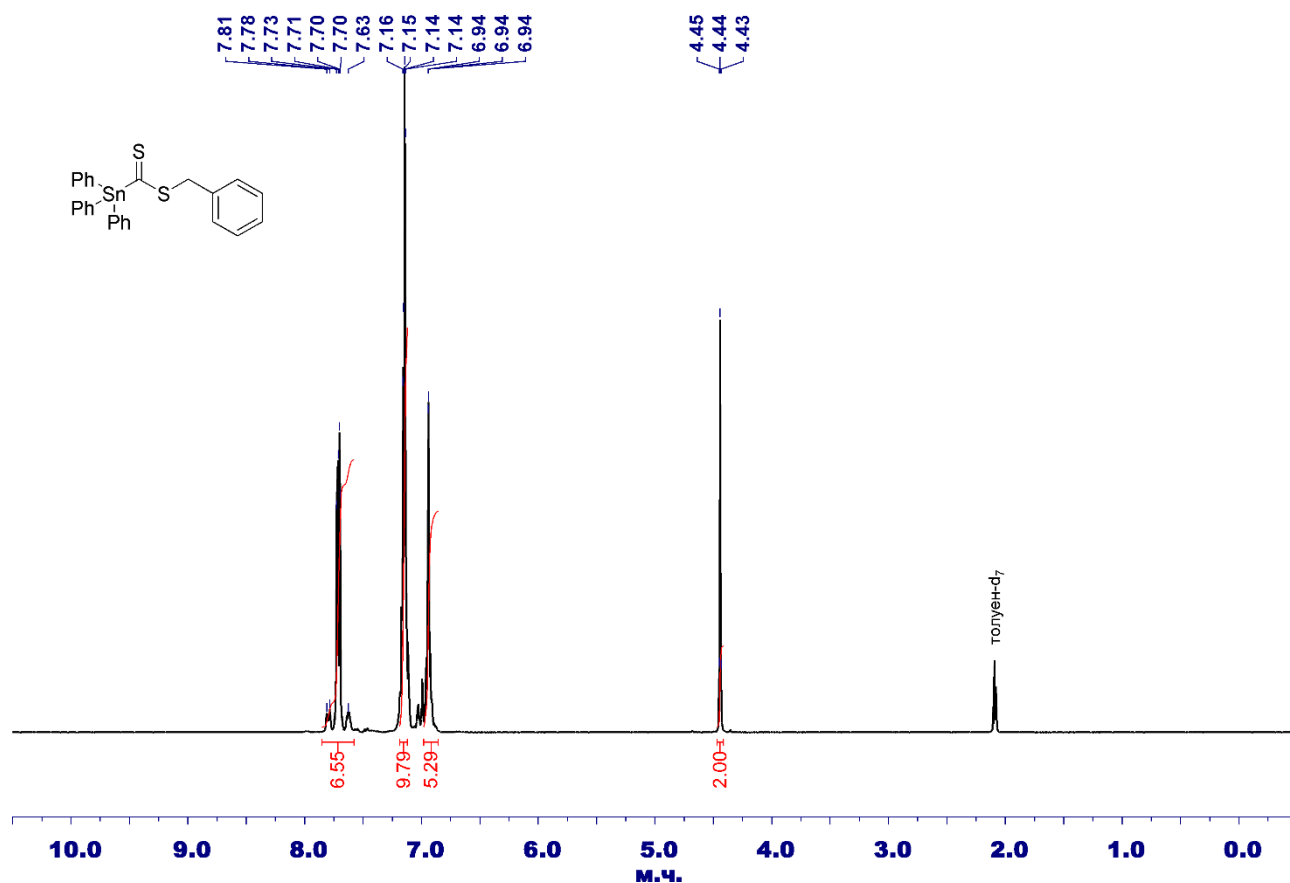
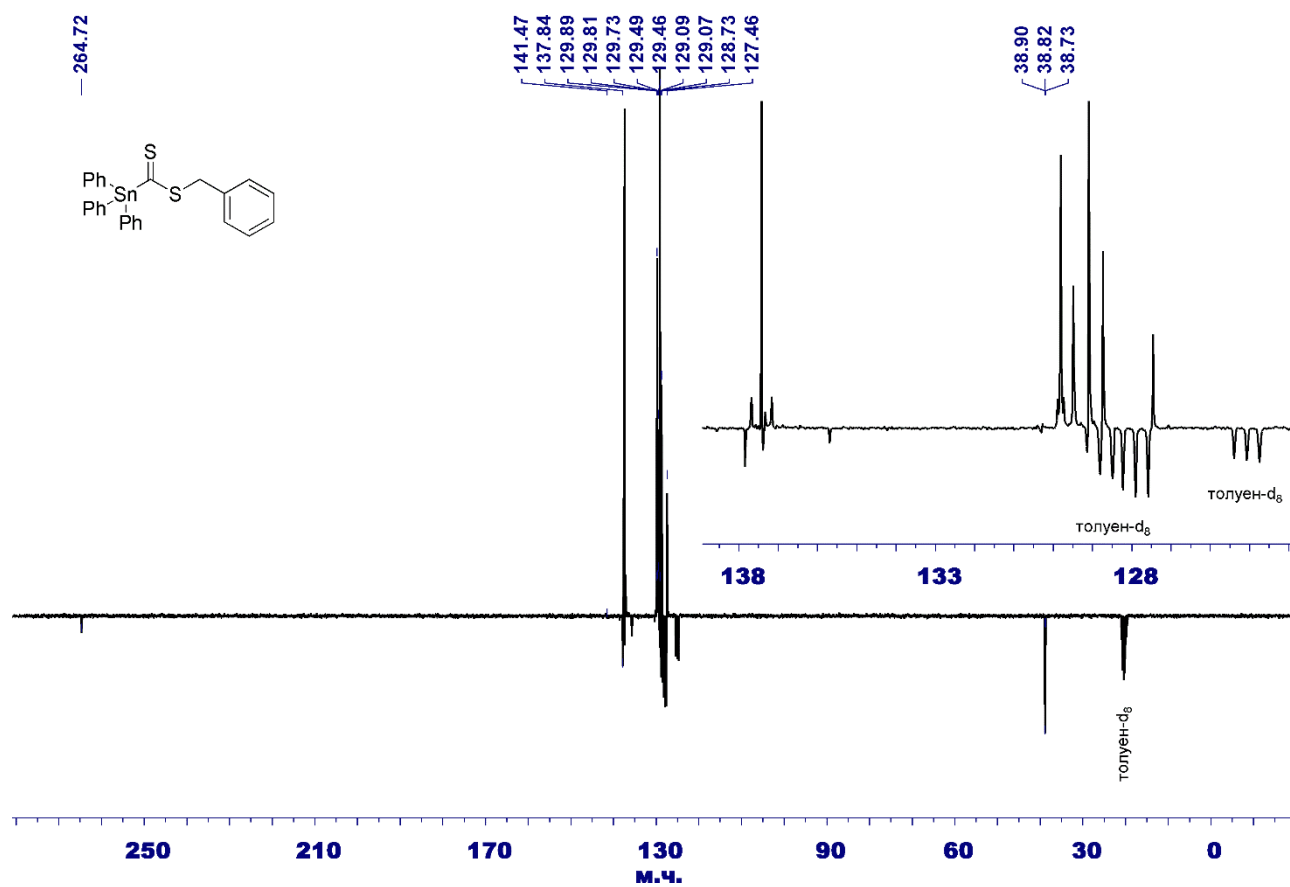
Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–H1	1	C7–C12	1,530(3)	C14–H14	1,001
C1–C2	1,531(3)	C7–P1	1,825(2)	C14–C15	1,532(3)
C1–C6	1,540(3)	C8–H8A	0,989	C14–C16	1,512(3)
C1–P1	1,811(2)	C8–H8B	0,99	C14–S2	1,834(2)
C2–H2A	0,99	C8–C9	1,526(3)	C15–H15A	0,979
C2–H2B	0,99	C9–H9A	0,989	C15–H15B	0,98
C2–C3	1,520(3)	C9–H9B	0,991	C15–H15C	0,98
C3–H3A	0,99	C9–C10	1,525(4)	C16–C17	1,386(3)
C3–H3B	0,99	C10–H10A	0,991	C16–C21	1,398(3)
C3–C4	1,516(4)	C10–H10B	0,989	C17–H17	0,949
C4–H4A	0,99	C10–C11	1,516(4)	C17–C18	1,378(3)
C4–H4B	0,99	C11–H11A	0,99	C18–H18	0,95
C4–C5	1,518(3)	C11–H11B	0,99	C18–C19	1,370(3)
C5–H5A	0,99	C11–C12	1,517(3)	C19–H19	0,95
C5–H5B	0,99	C12–H12A	0,99	C19–C20	1,374(4)
C5–C6	1,520(3)	C12–H12B	0,99	C20–H20	0,95
C6–H6A	0,99	C13–P1	1,848(2)	C20–C21	1,391(4)
C6–H6B	0,99	C13–S1	1,635(2)	C21–H21	0,949
C7–H7	0,999	C13–S2	1,713(2)	O1–P1	1,489(2)
C7–C8	1,534(3)				

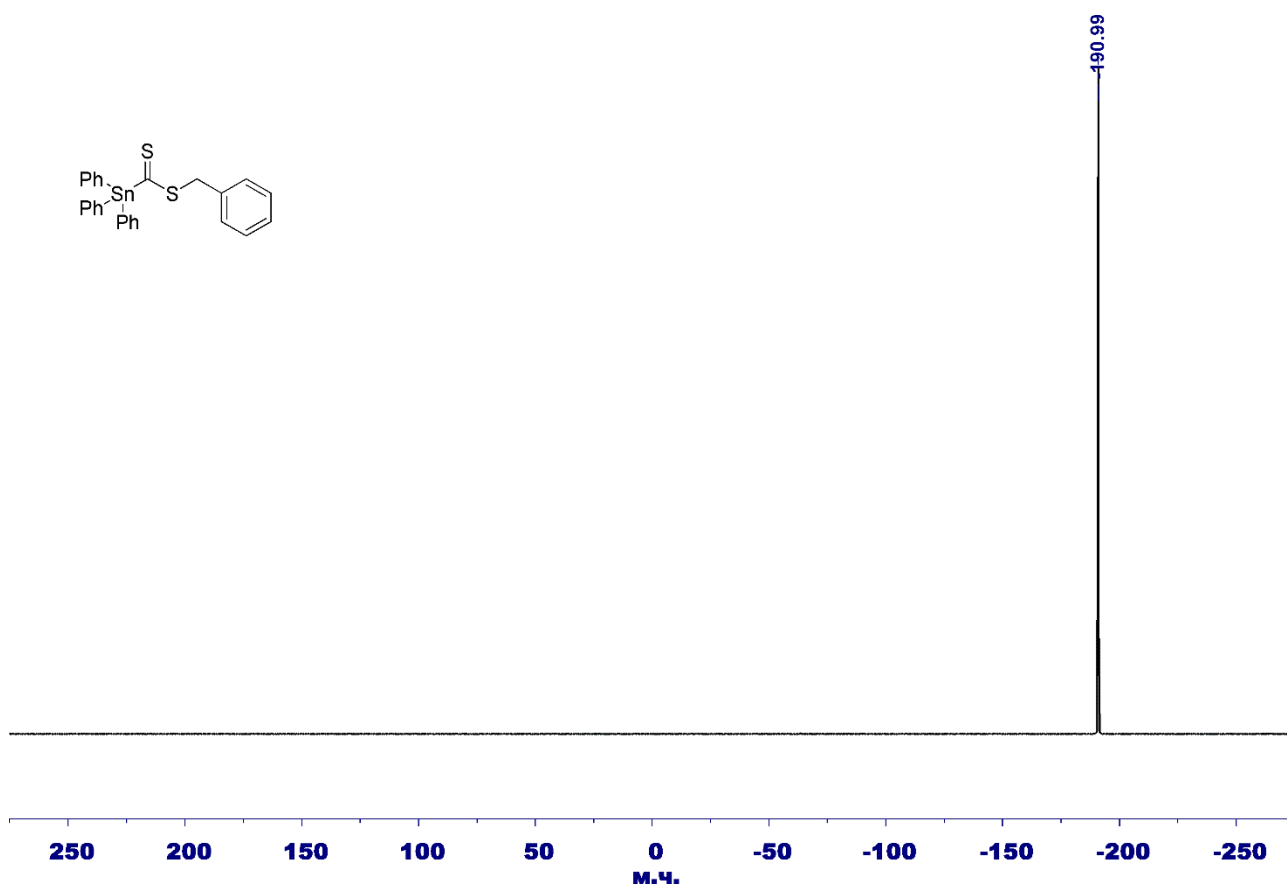
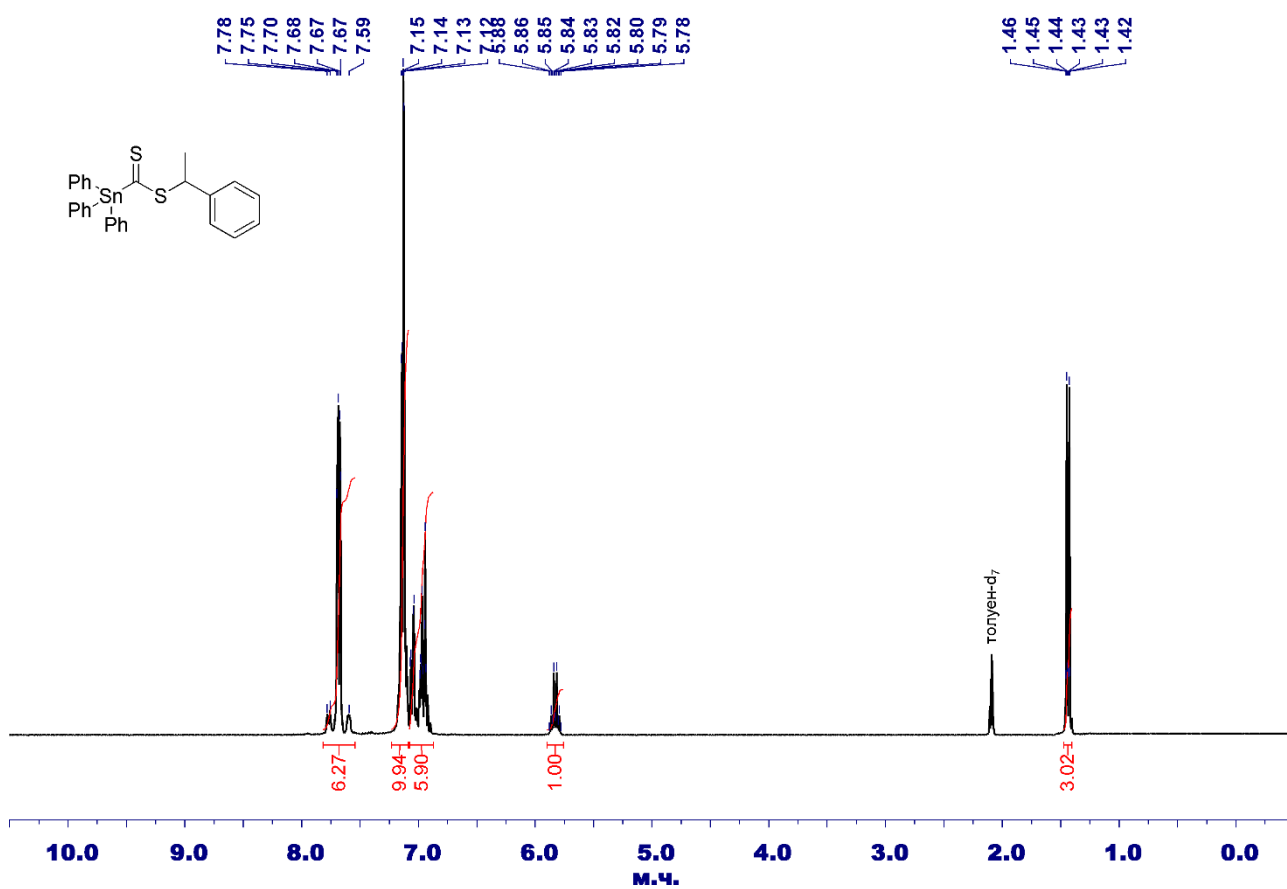
Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.4 б**

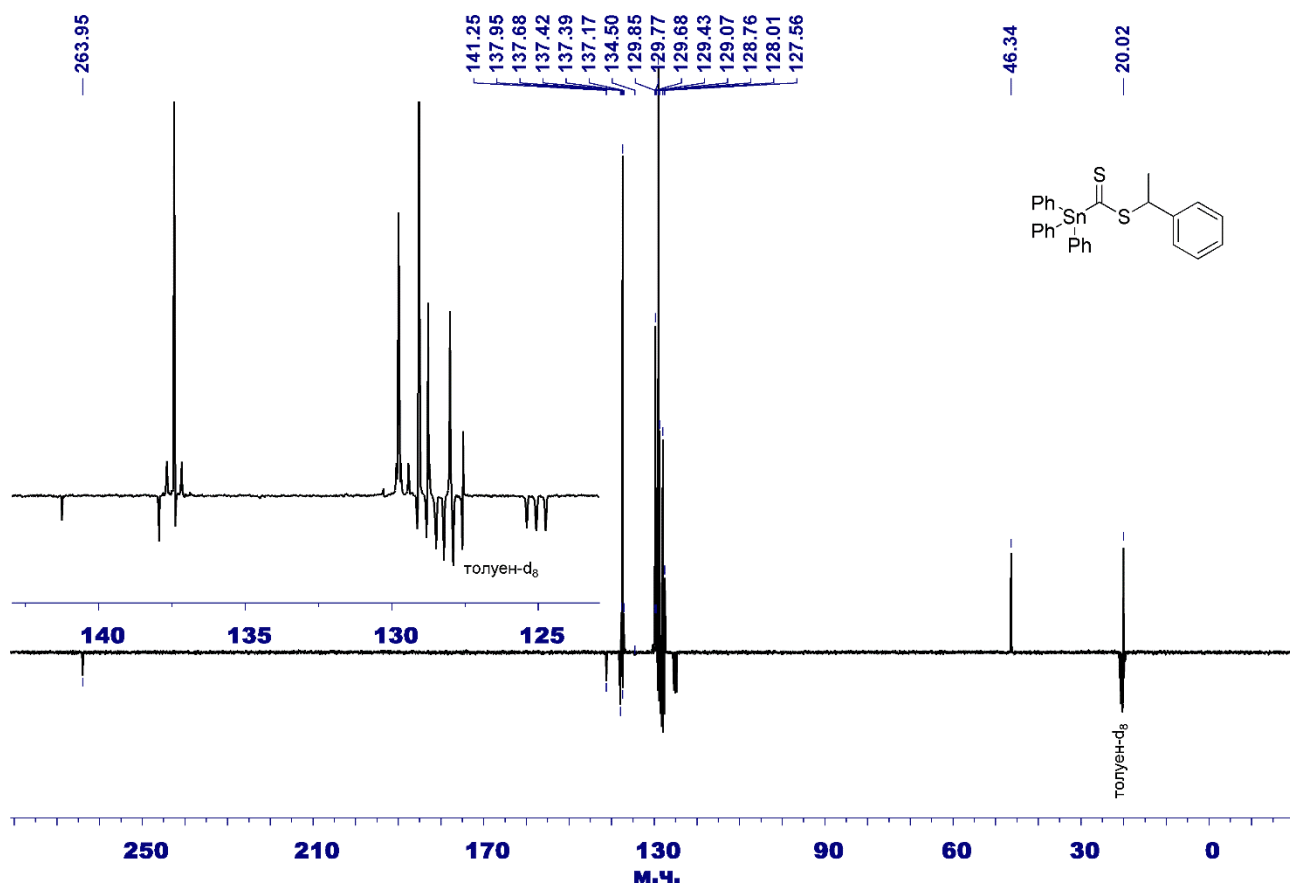
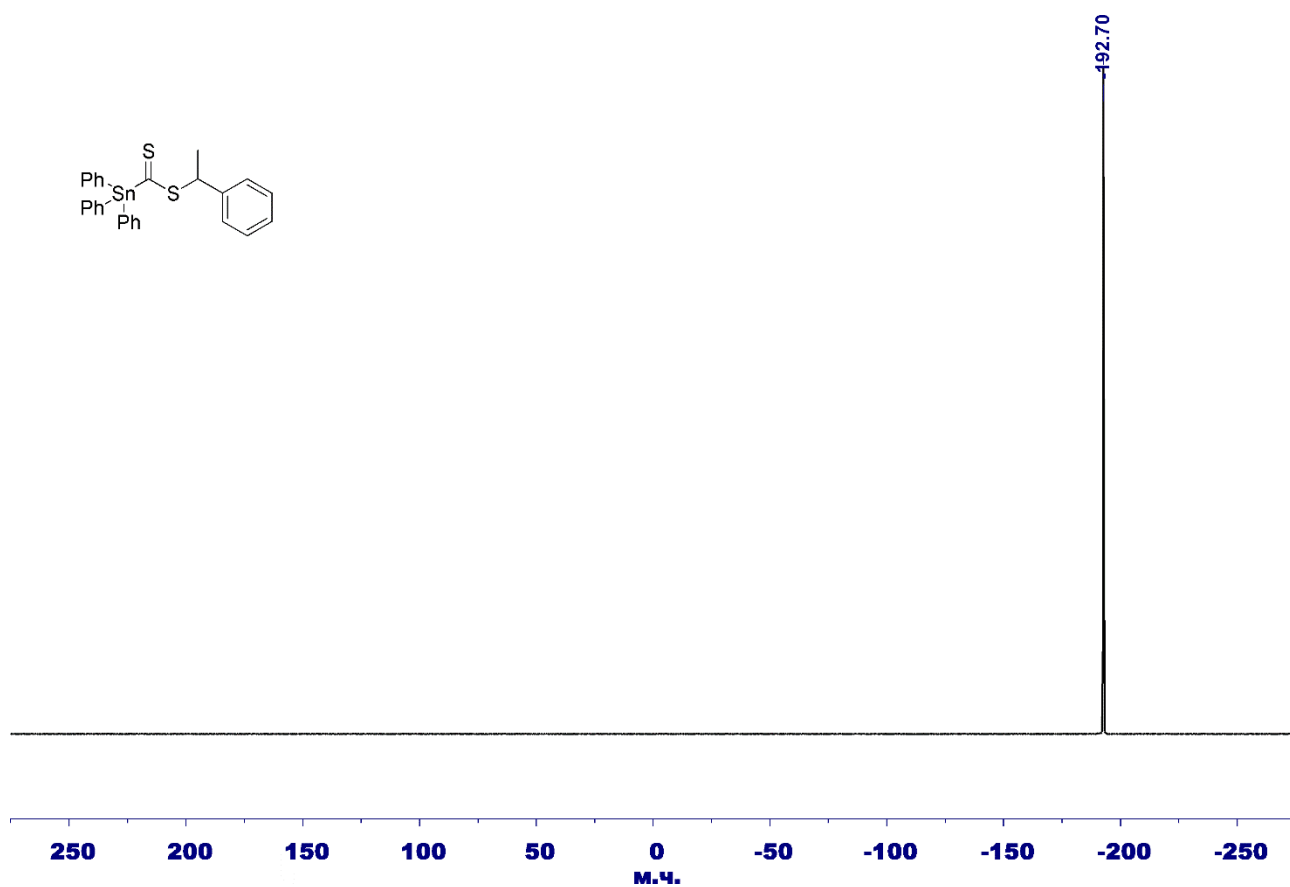
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H1–C1–C2	109	C9–C10–C11	111,3(2)
H1–C1–C6	108,9	H10A–C10–H10B	108

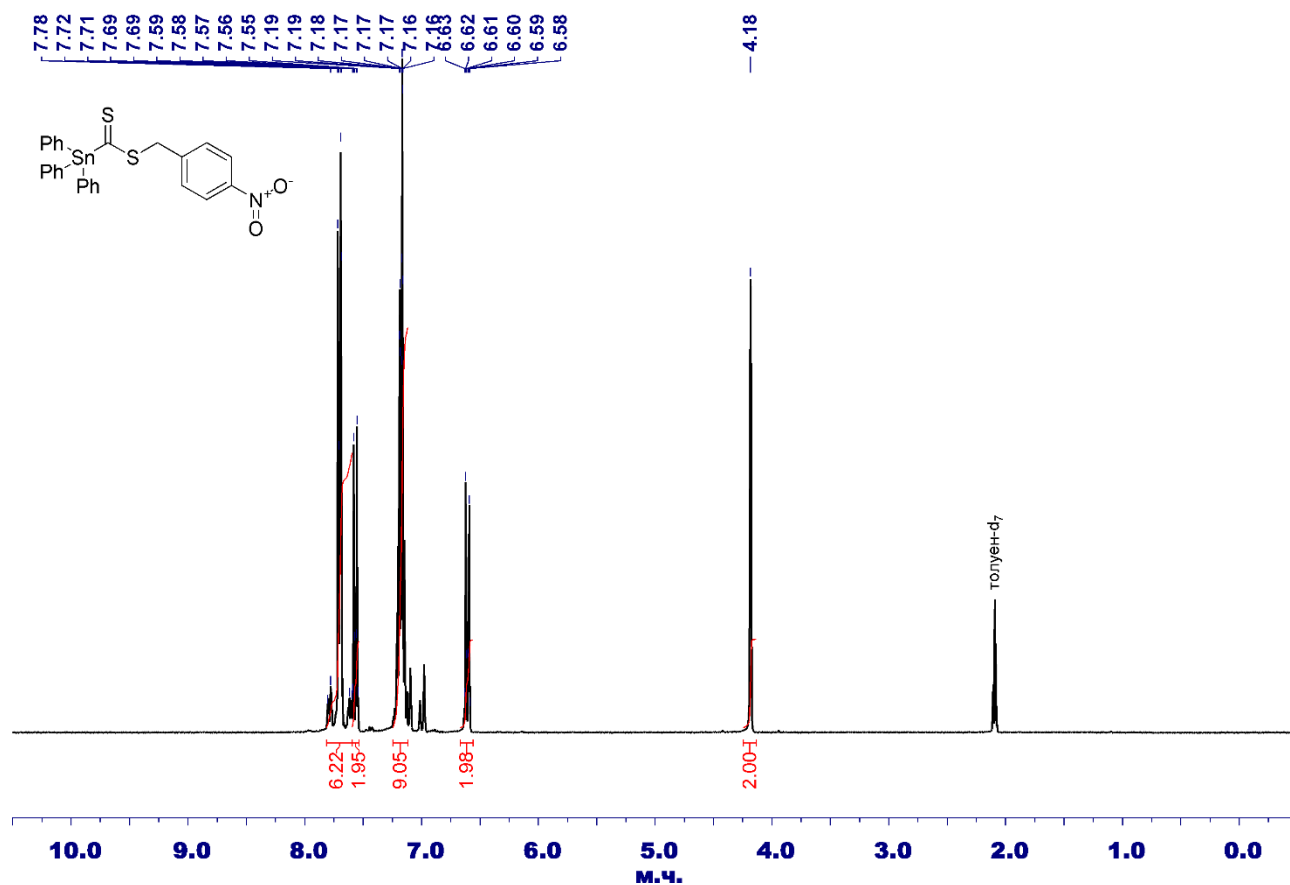
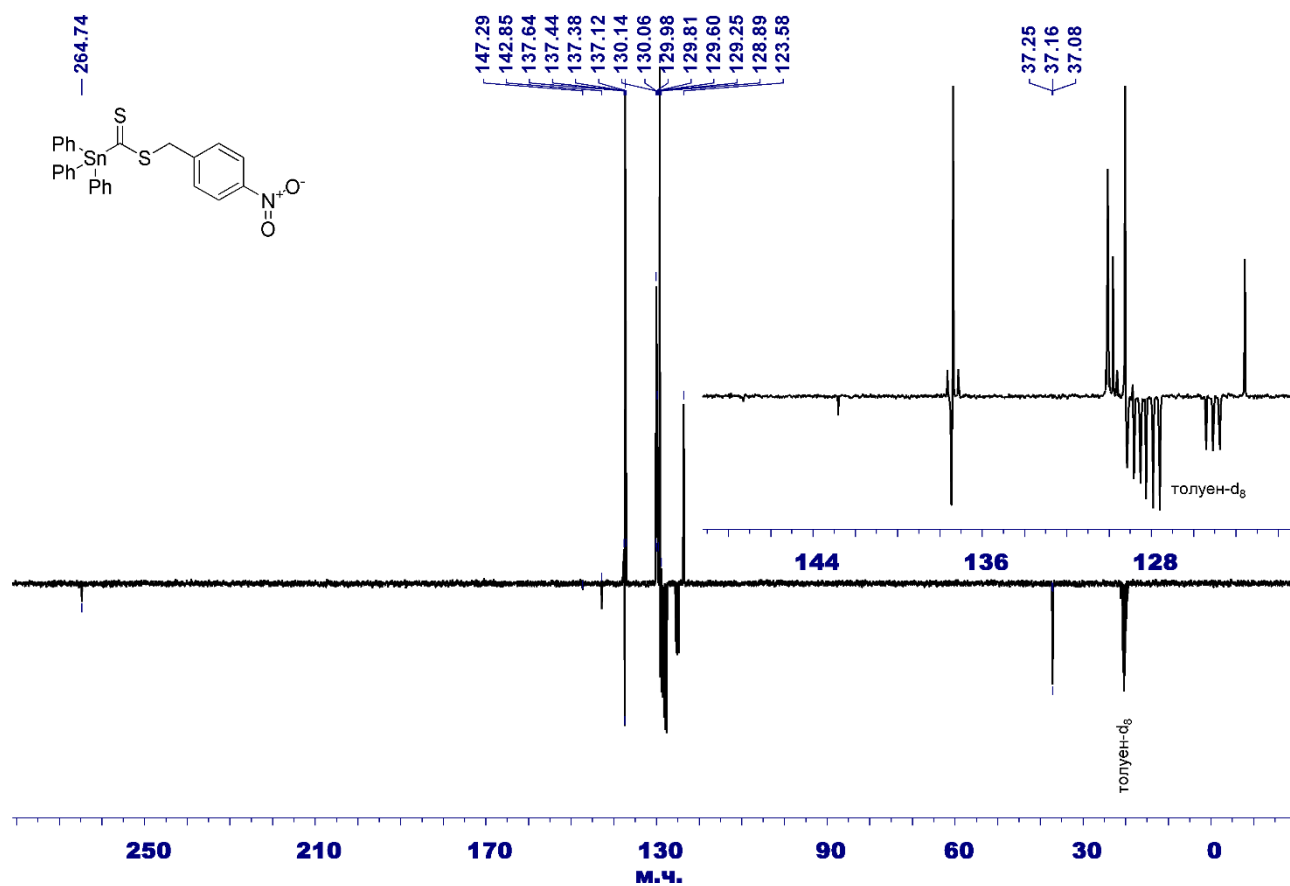
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H1-C1-P1	108,9	H10A-C10-C11	109,4
C2-C1-C6	110,6(2)	H10B-C10-C11	109,5
C2-C1-P1	110,6(1)	C10-C11-H11A	109,2
C6-C1-P1	108,8(1)	C10-C11-H11B	109,2
C1-C2-H2A	109,5	C10-C11-C12	112,0(2)
C1-C2-H2B	109,5	H11A-C11-H11B	107,9
C1-C2-C3	110,9(2)	H11A-C11-C12	109,2
H2A-C2-H2B	108	H11B-C11-C12	109,2
H2A-C2-C3	109,4	C7-C12-C11	111,5(2)
H2B-C2-C3	109,5	C7-C12-H12A	109,3
C2-C3-H3A	109,3	C7-C12-H12B	109,3
C2-C3-H3B	109,3	C11-C12-H12A	109,3
C2-C3-C4	111,4(2)	C11-C12-H12B	109,3
H3A-C3-H3B	108	H12A-C12-H12B	108
H3A-C3-C4	109,4	P1-C13-S1	121,4(1)
H3B-C3-C4	109,4	P1-C13-S2	110,1(1)
C3-C4-H4A	109,5	S1-C13-S2	128,5(1)
C3-C4-H4B	109,5	H14-C14-C15	108,9
C3-C4-C5	111,0(2)	H14-C14-C16	108,9
H4A-C4-H4B	108,1	H14-C14-S2	108,9
H4A-C4-C5	109,4	C15-C14-C16	113,4(2)
H4B-C4-C5	109,4	C15-C14-S2	110,9(2)
C4-C5-H5A	109,2	C16-C14-S2	105,8(2)
C4-C5-H5B	109,2	C14-C15-H15A	109,4
C4-C5-C6	111,9(2)	C14-C15-H15B	109,4
H5A-C5-H5B	107,9	C14-C15-H15C	109,5
H5A-C5-C6	109,3	H15A-C15-H15B	109,5
H5B-C5-C6	109,2	H15A-C15-H15C	109,5

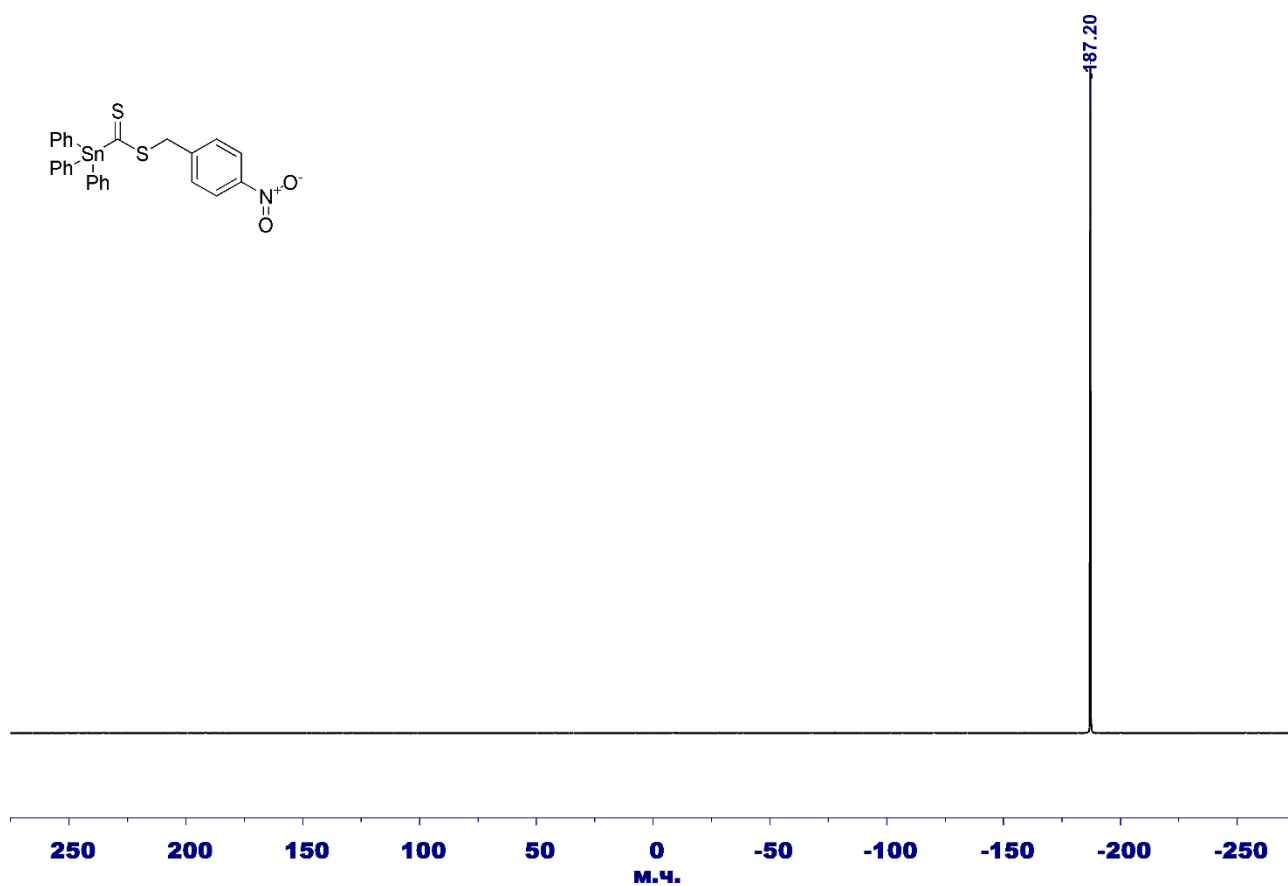
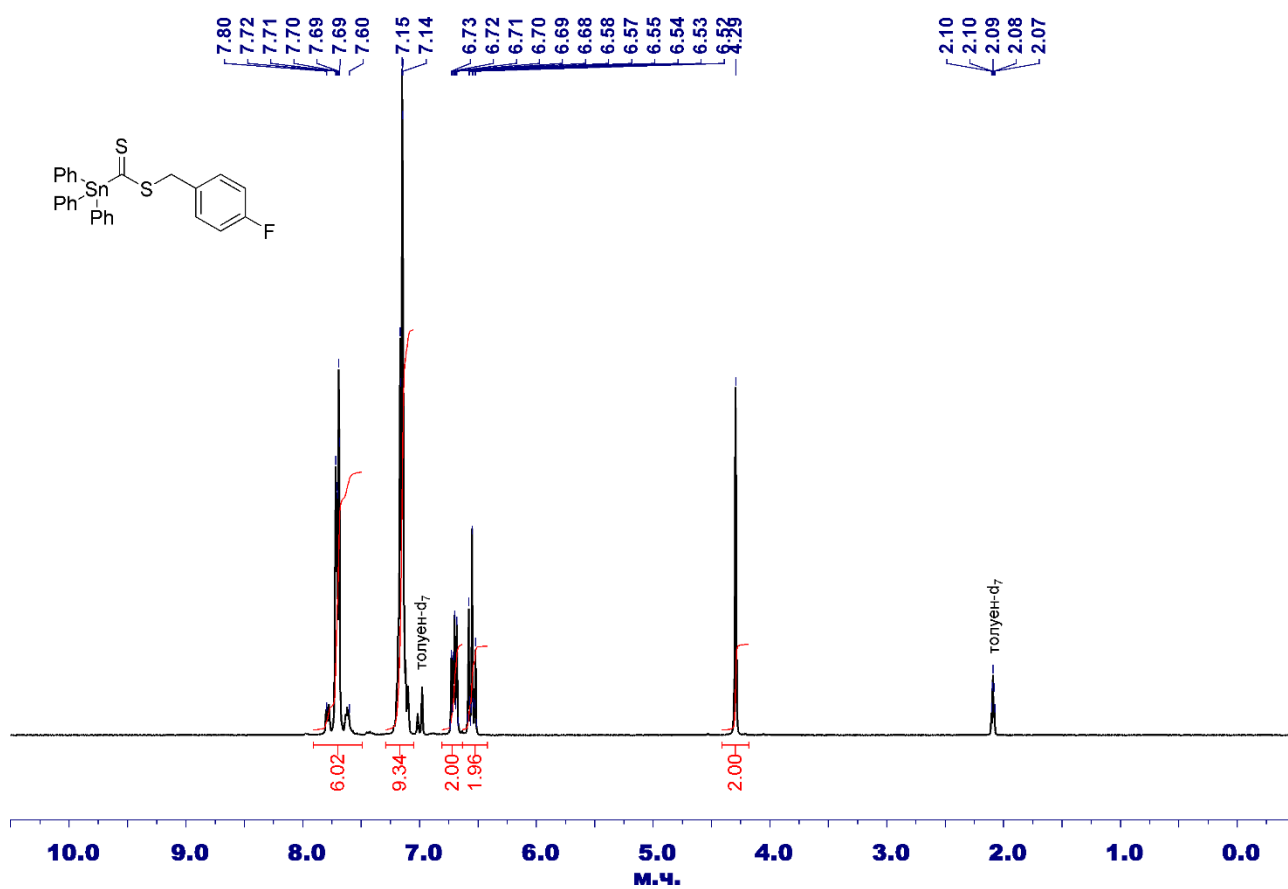
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C1–C6–C5	111,7(2)	H15B–C15–H15C	109,5
C1–C6–H6A	109,3	C14–C16–C17	121,5(2)
C1–C6–H6B	109,3	C14–C16–C21	120,1(2)
C5–C6–H6A	109,3	C17–C16–C21	118,4(2)
C5–C6–H6B	109,3	C16–C17–H17	119,3
H6A–C6–H6B	108	C16–C17–C18	121,3(2)
H7–C7–C8	105,4	H17–C17–C18	119,3
H7–C7–C12	105,3	C17–C18–H18	120,2
H7–C7–P1	105,4	C17–C18–C19	119,7(2)
C8–C7–C12	111,1(2)	H18–C18–C19	120,1
C8–C7–P1	118,0(2)	C18–C19–H19	119,7
C12–C7–P1	110,5(2)	C18–C19–C20	120,6(2)
C7–C8–H8A	109,5	H19–C19–C20	119,8
C7–C8–H8B	109,5	C19–C20–H20	120
C7–C8–C9	110,8(2)	C19–C20–C21	120,1(2)
H8A–C8–H8B	108,1	H20–C20–C21	119,9
H8A–C8–C9	109,4	C16–C21–C20	119,9(2)
H8B–C8–C9	109,5	C16–C21–H21	120,1
C8–C9–H9A	109,4	C20–C21–H21	120
C8–C9–H9B	109,4	C1–P1–C7	109,5(1)
C8–C9–C10	111,0(2)	C1–P1–C13	105,9(1)
H9A–C9–H9B	108,1	C1–P1–O1	112,35(9)
H9A–C9–C10	109,5	C7–P1–C13	106,3(1)
H9B–C9–C10	109,4	C7–P1–O1	112,2(1)
C9–C10–H10A	109,3	C13–P1–O1	110,2(1)
C9–C10–H10B	109,3	C13–S2–C14	104,0(1)

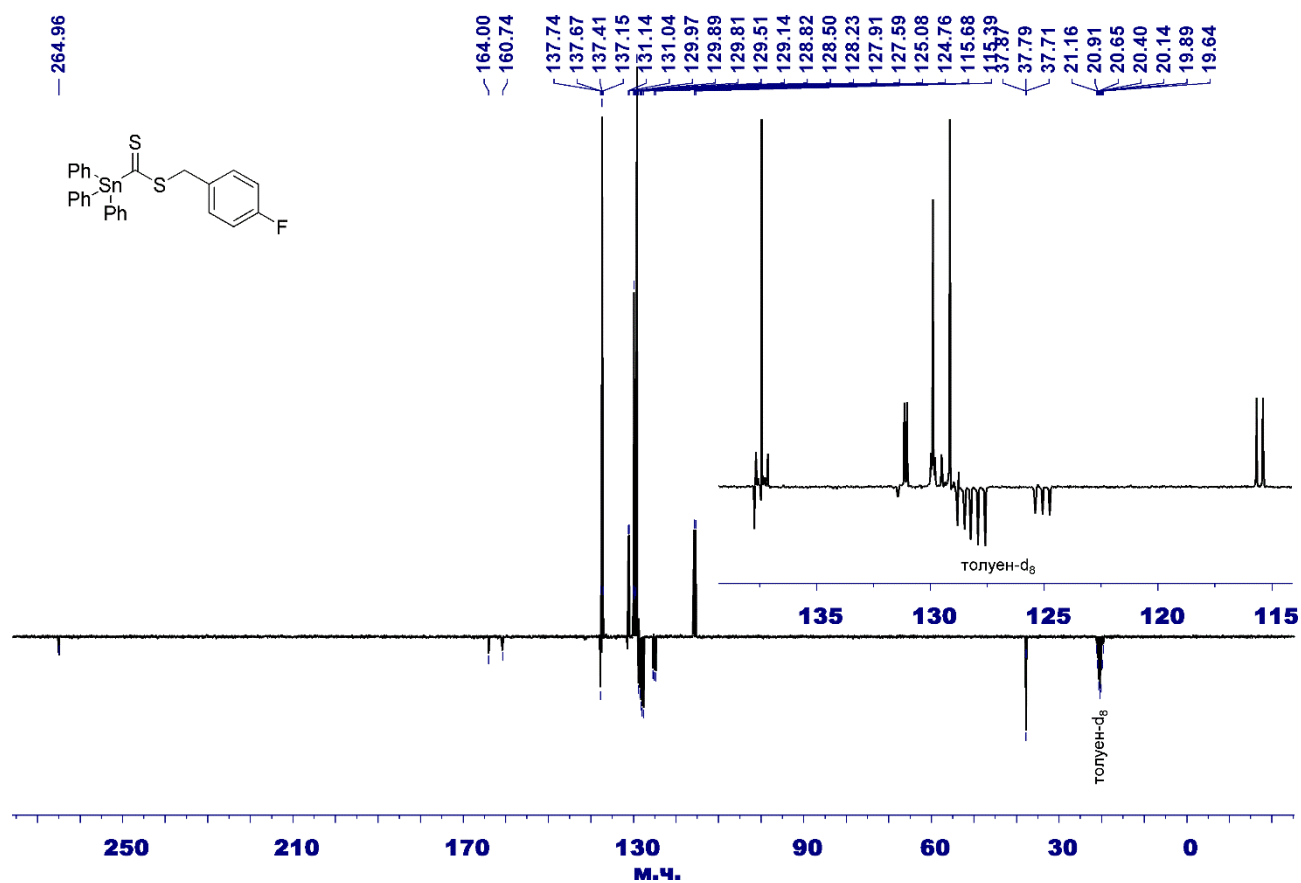
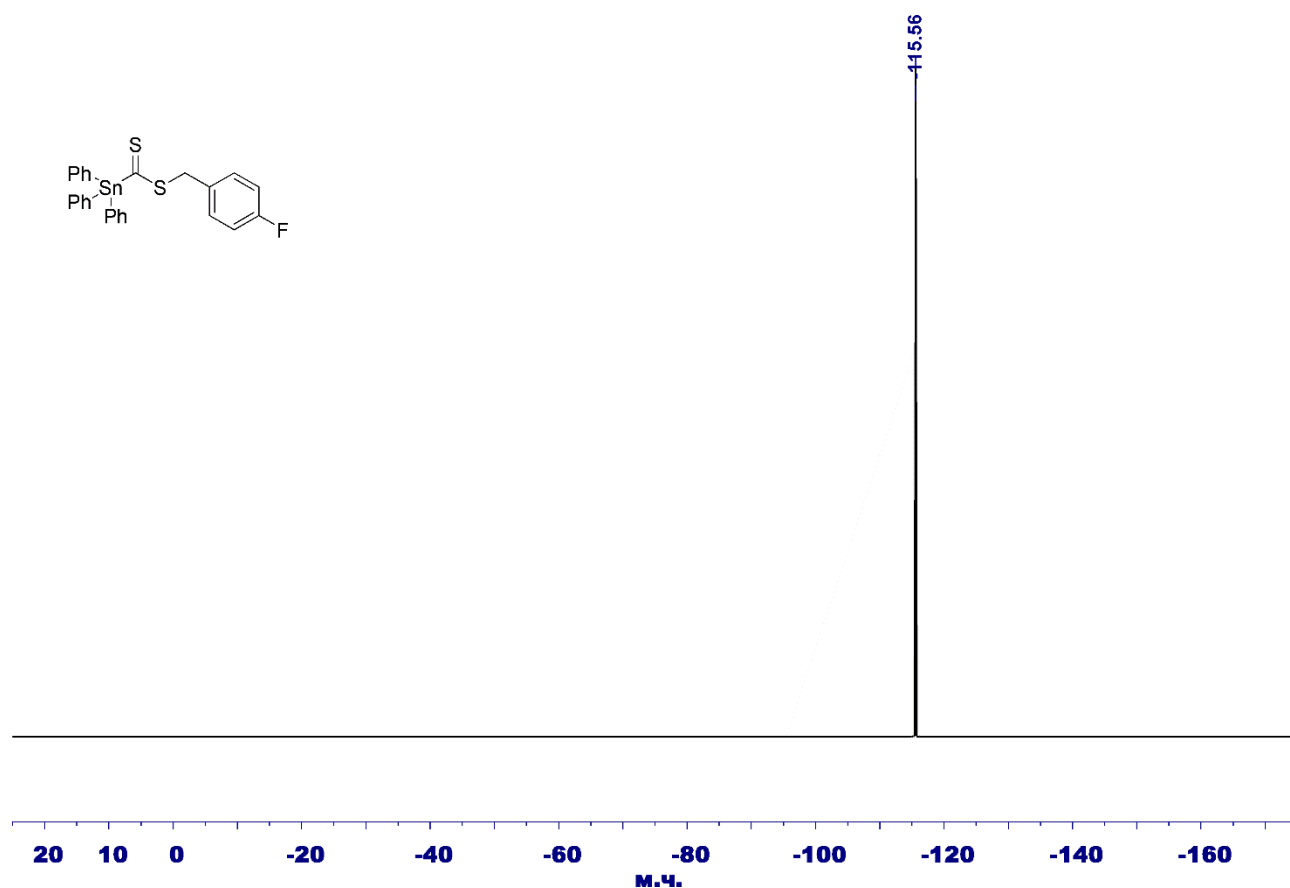
Додаток 24. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 аДодаток 25. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 а

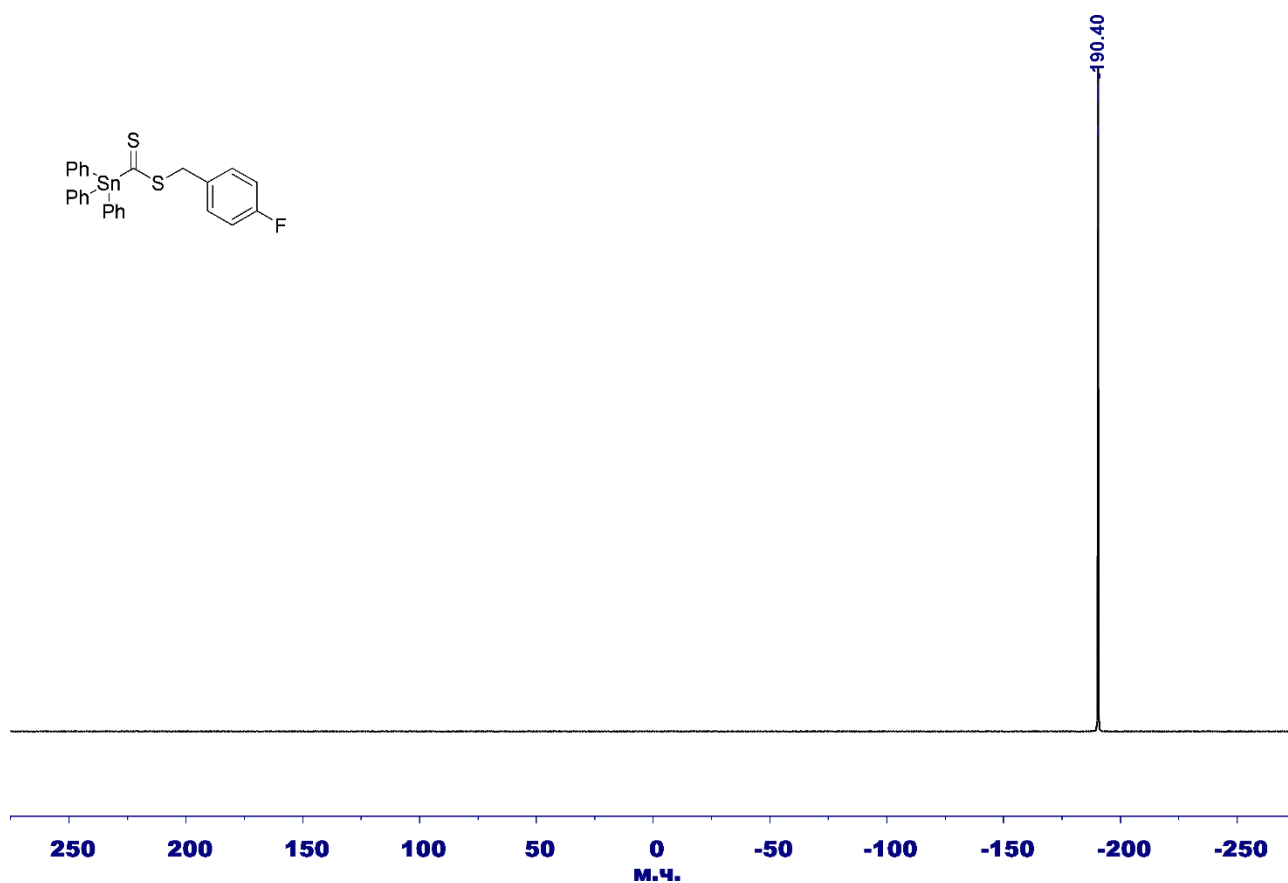
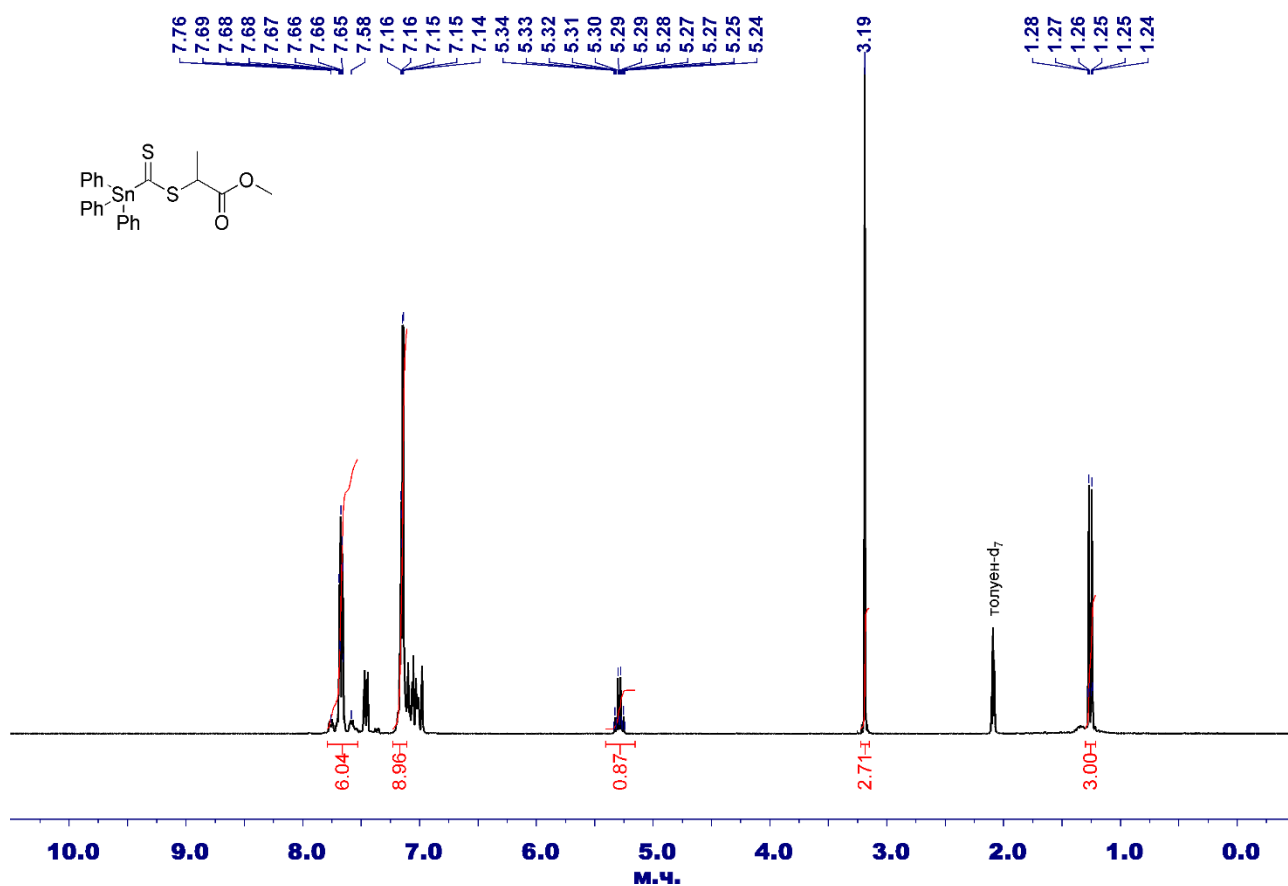
Додаток 26. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 аДодаток 27. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 б

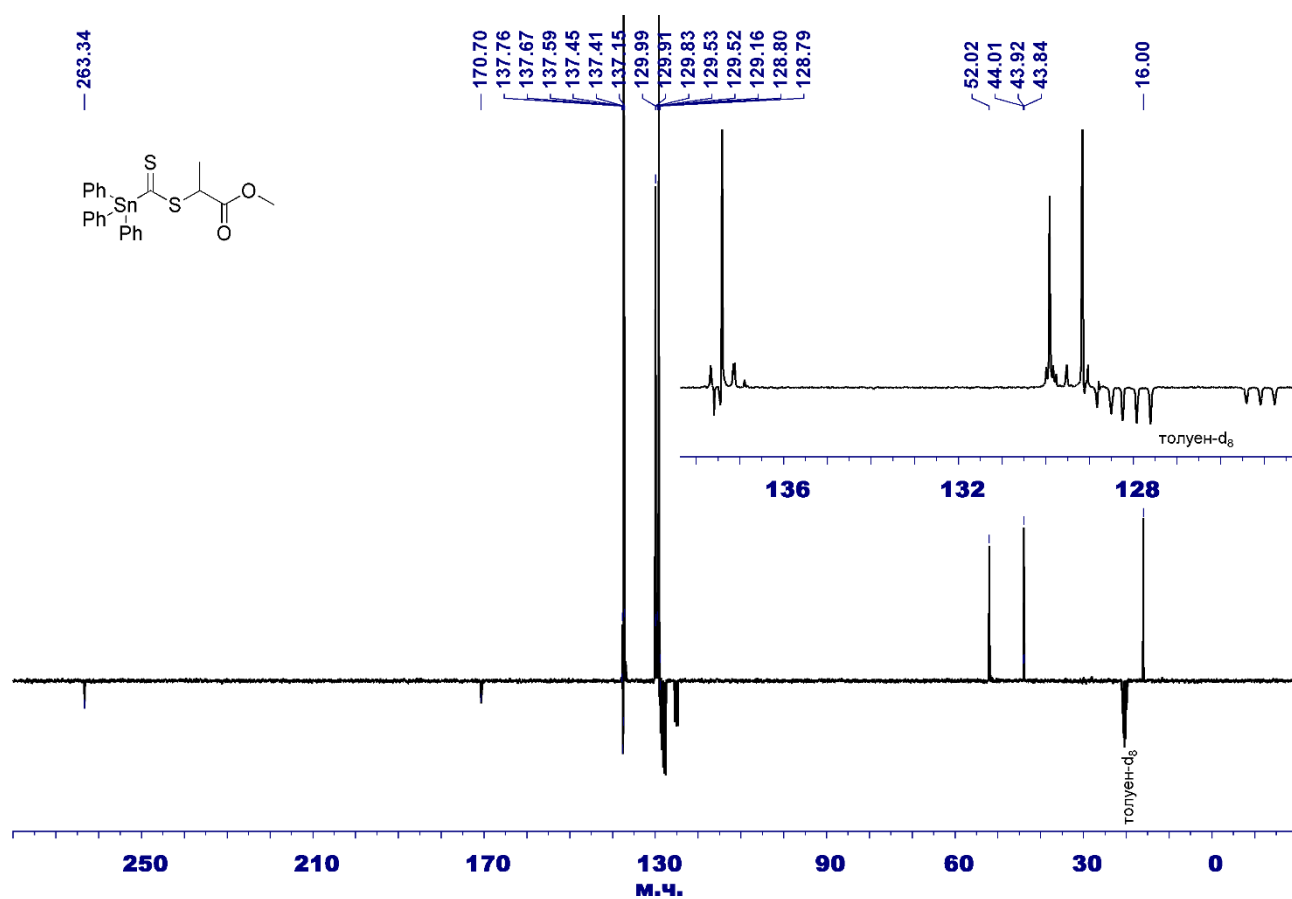
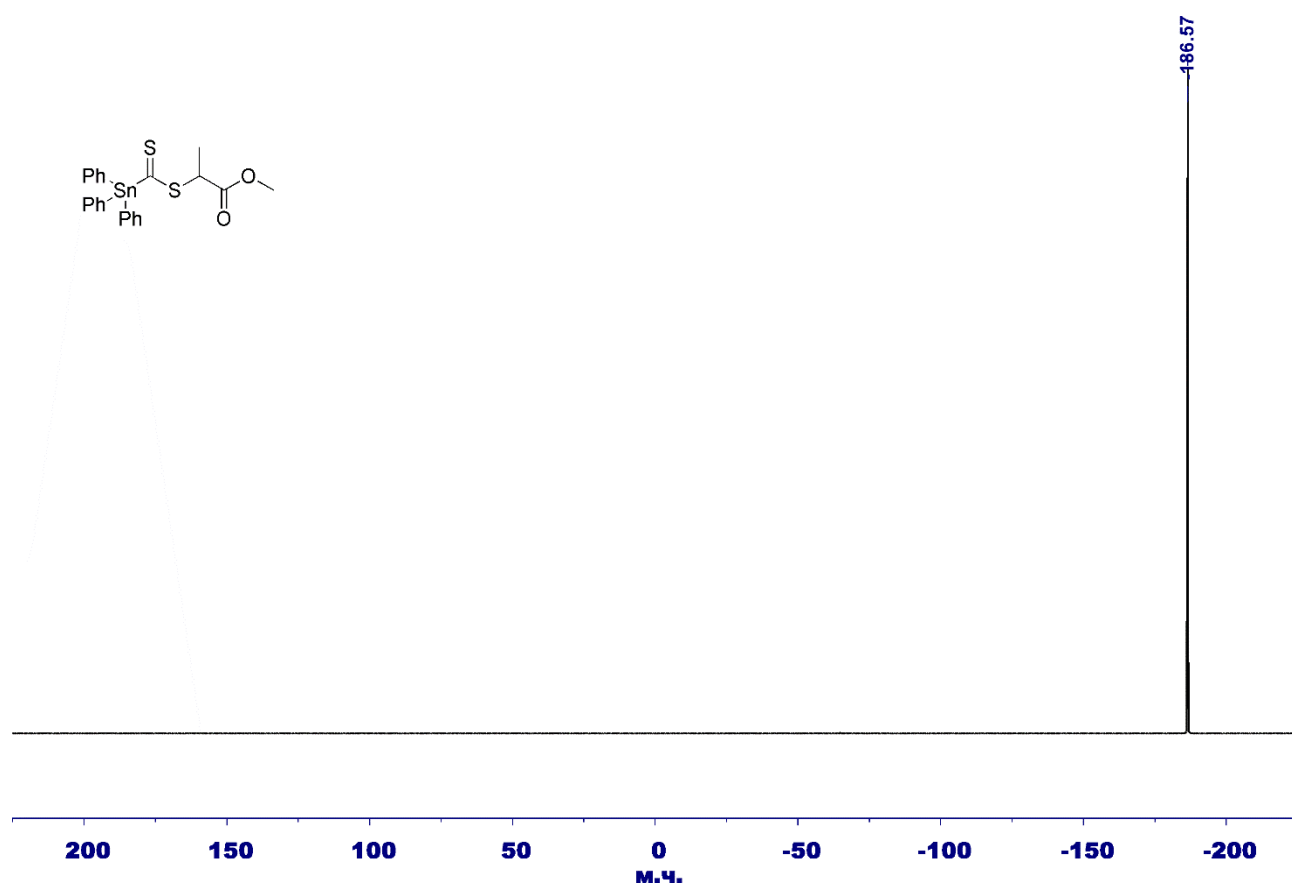
Додаток 28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 bДодаток 29. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 b

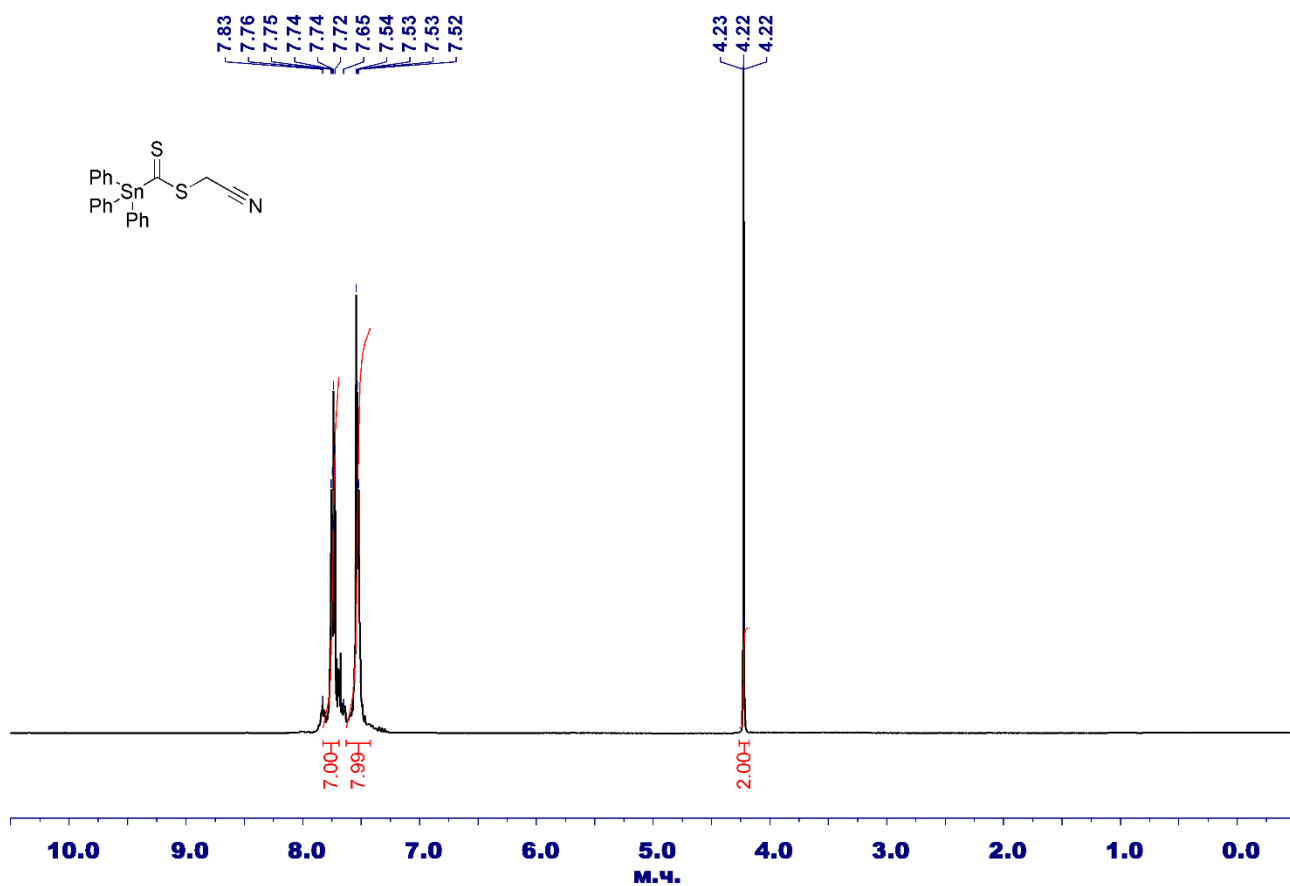
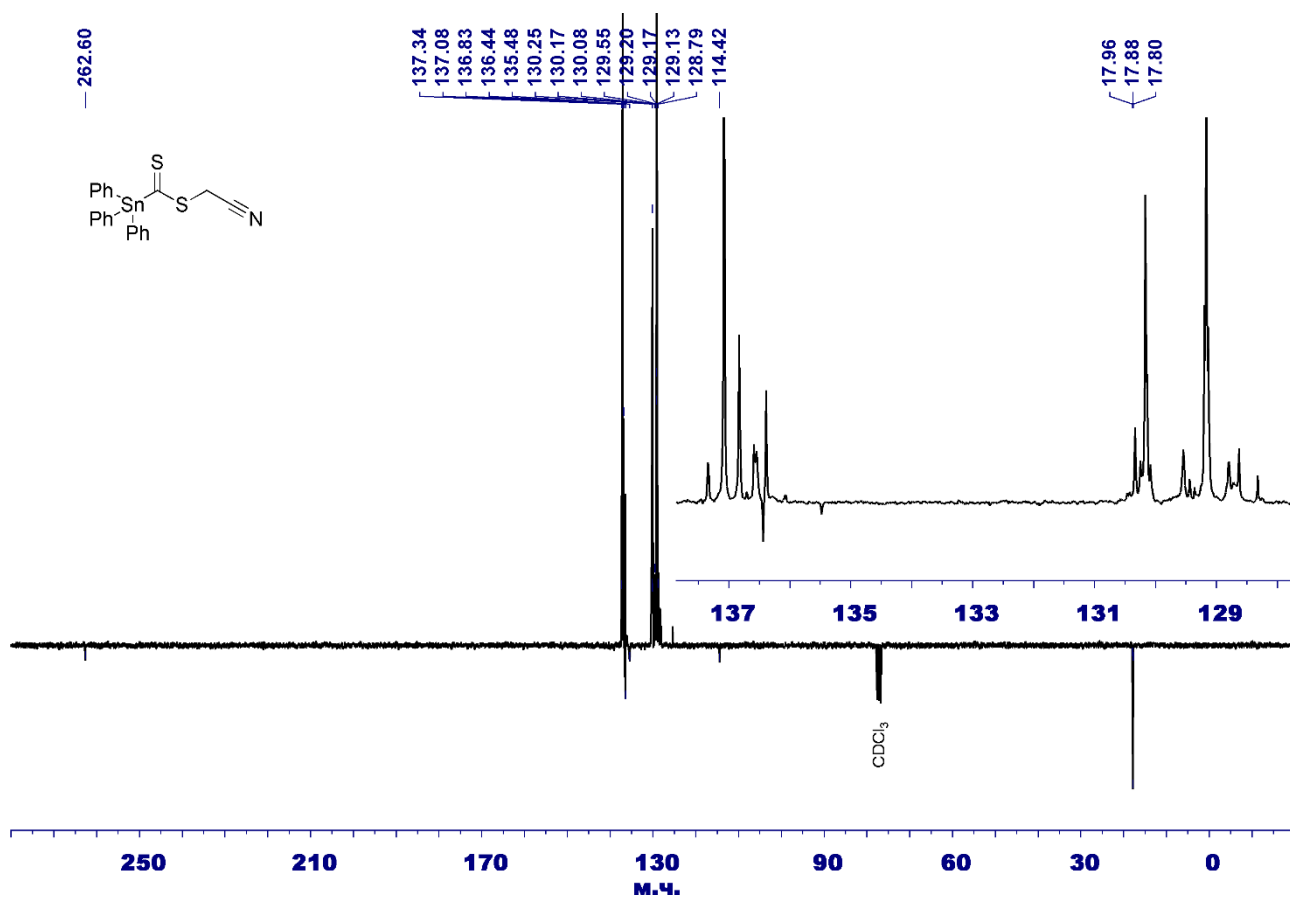
Додаток 30. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 сДодаток 31. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 с

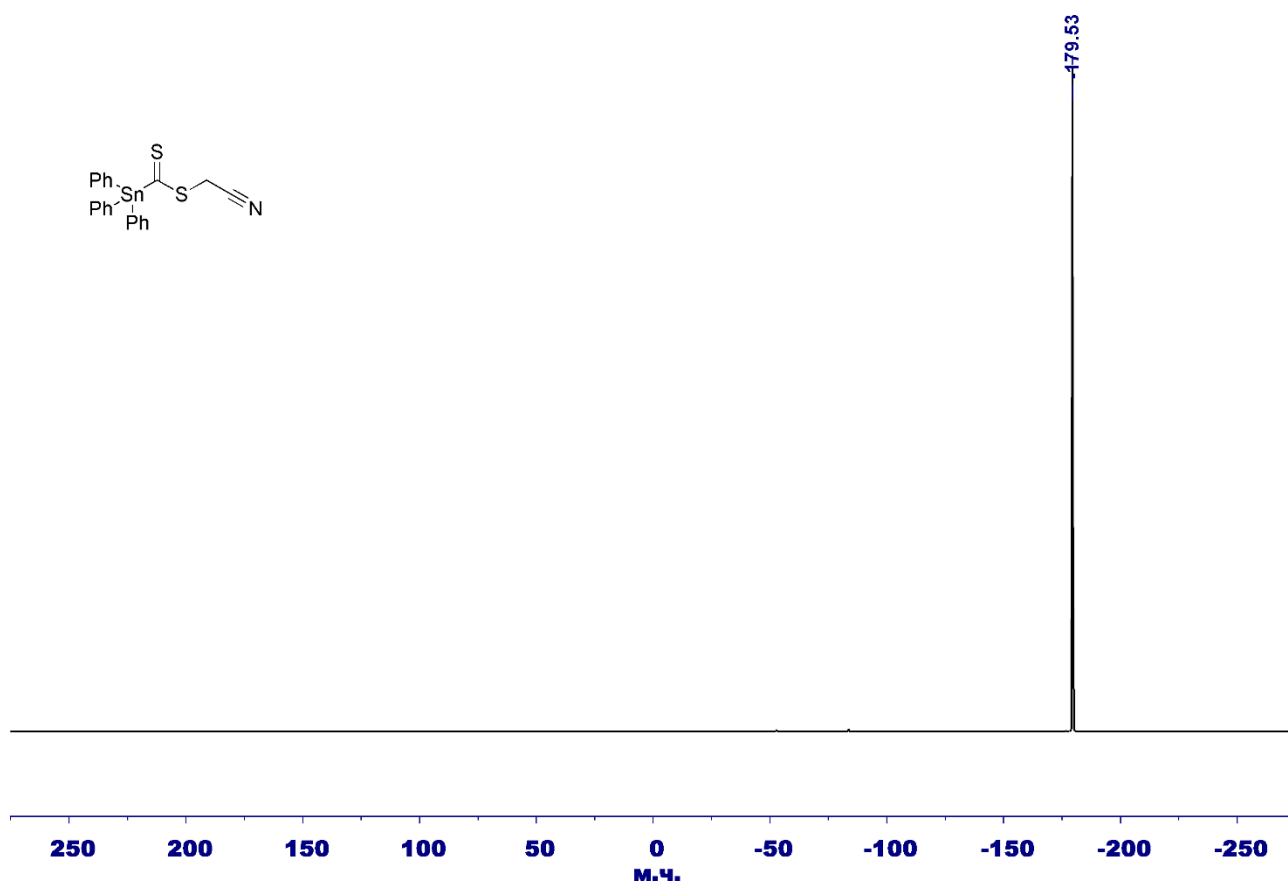
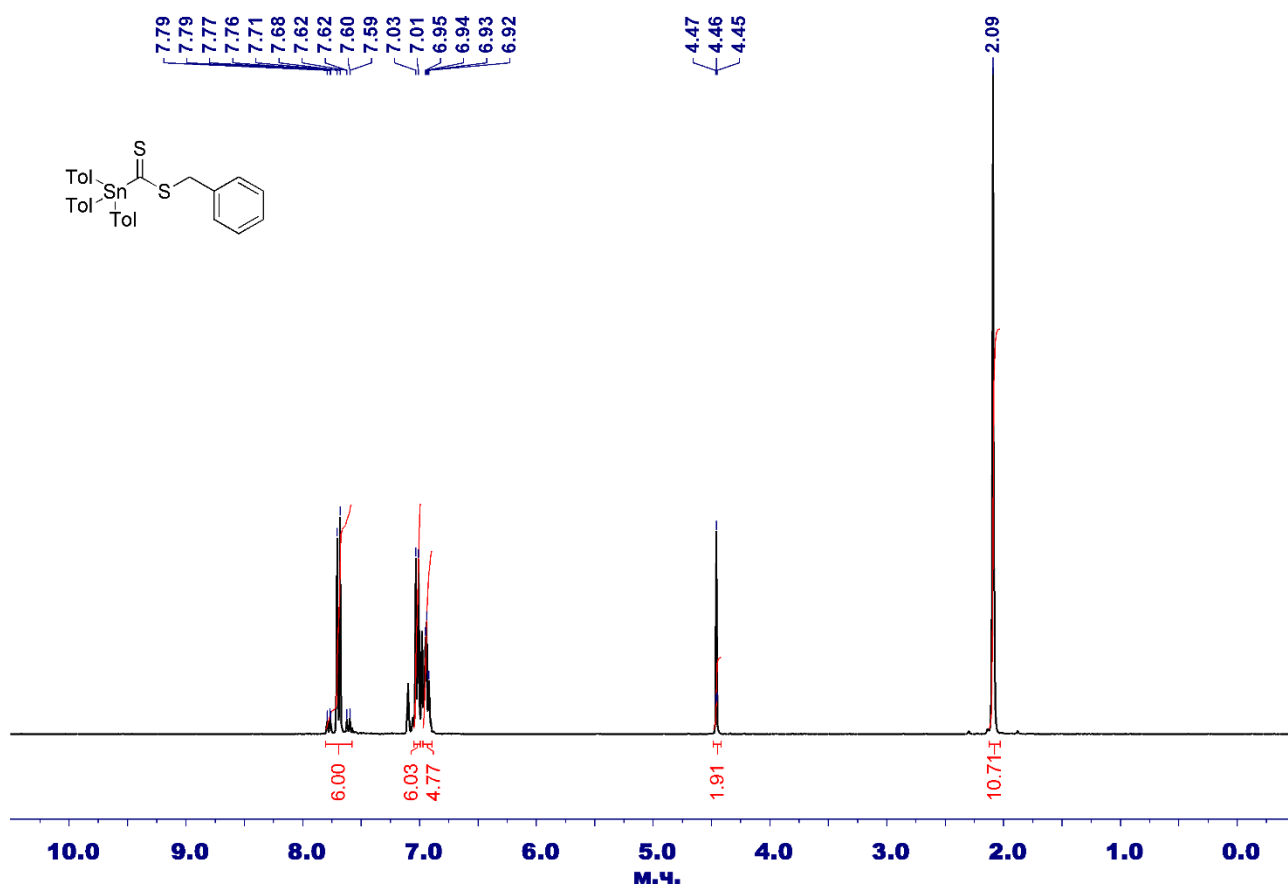
Додаток 32. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 сДодаток 33. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 d

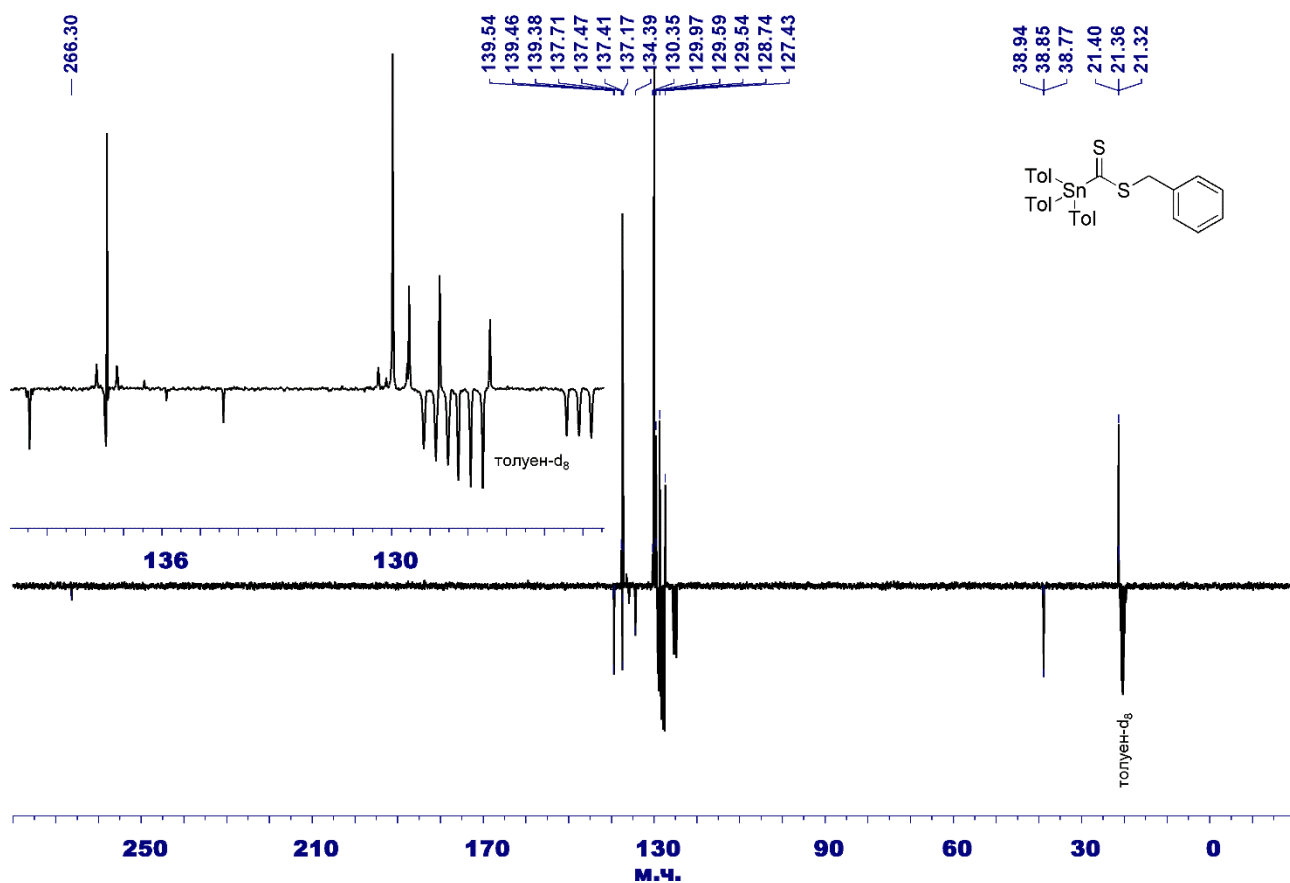
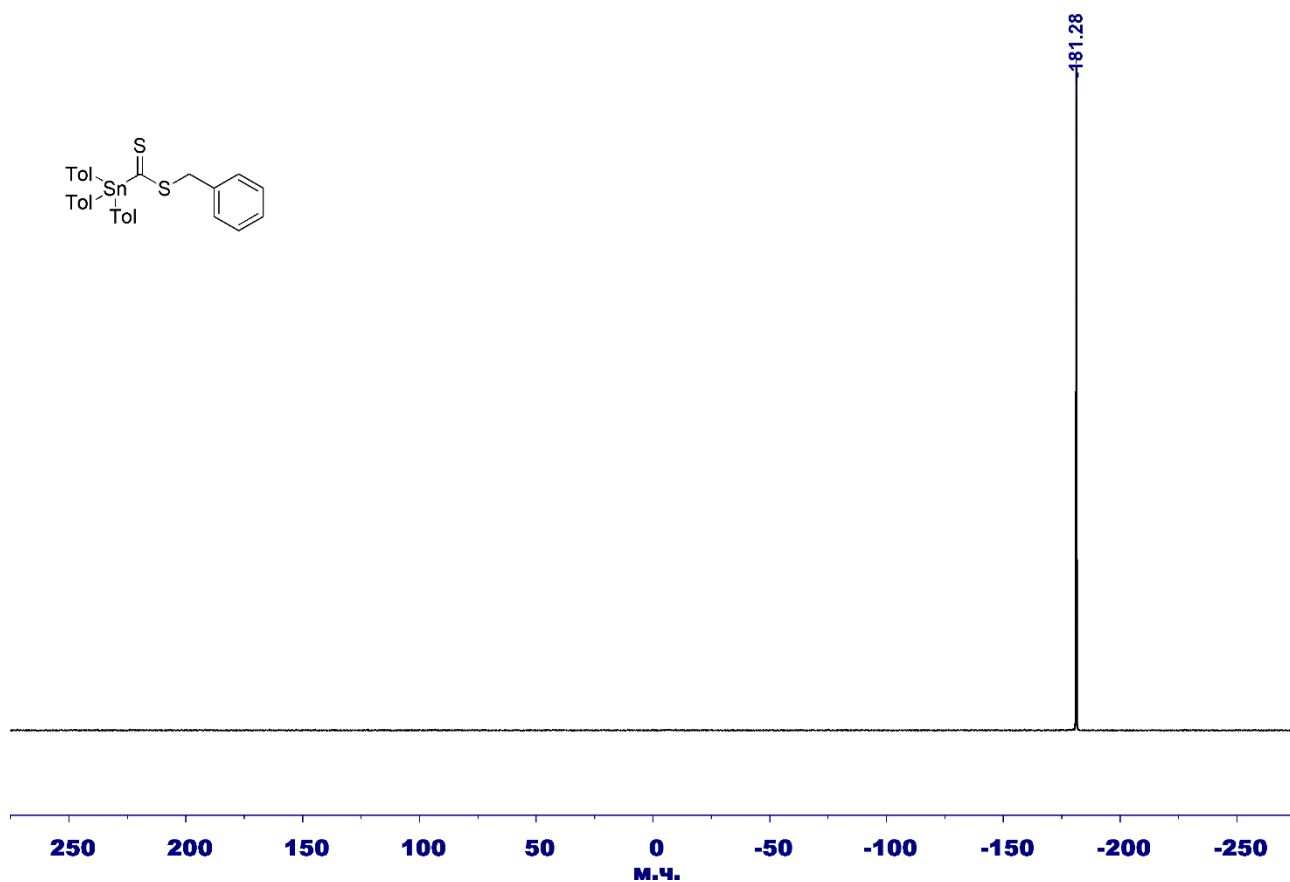
Додаток 34. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки **2.7 d**Додаток 35. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки **2.7 d**

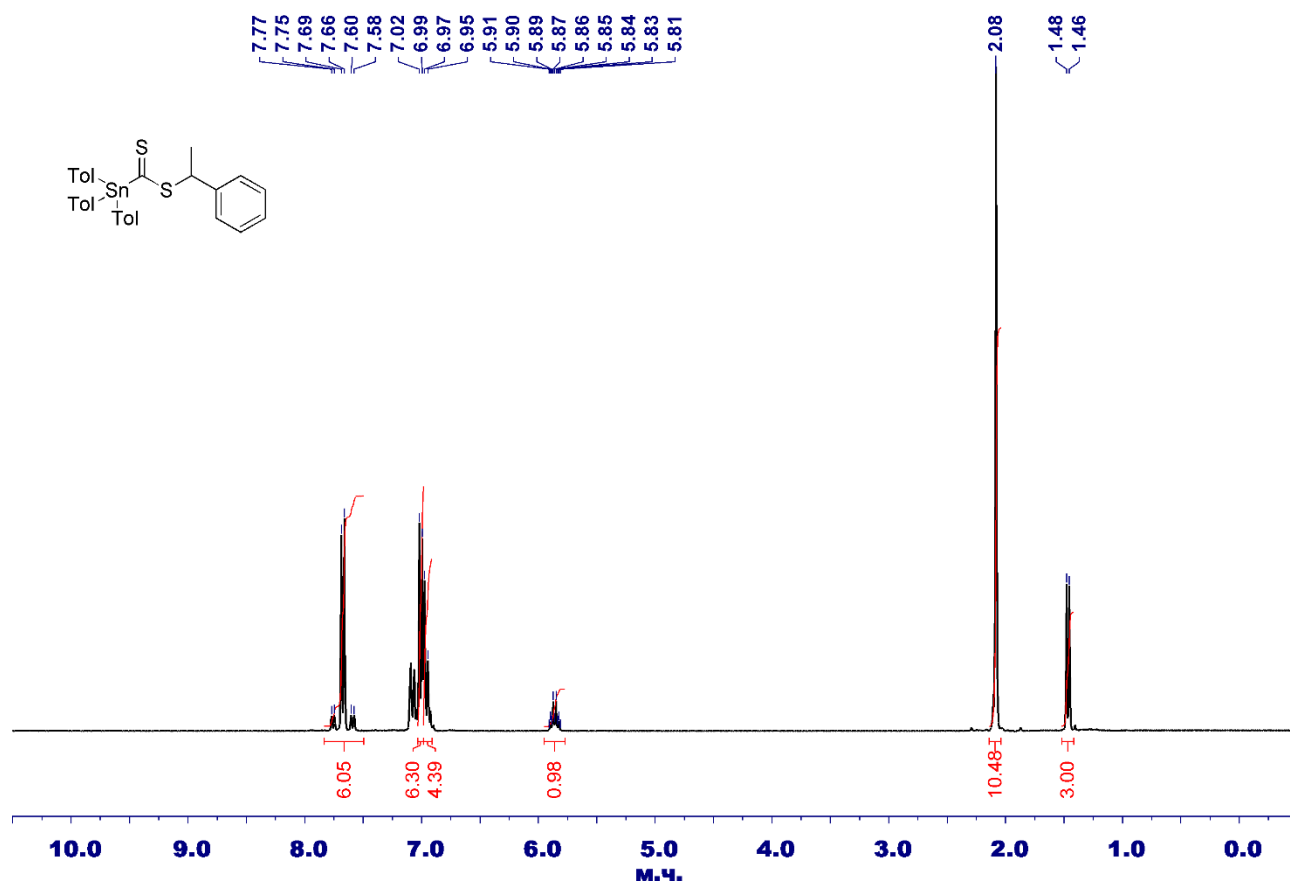
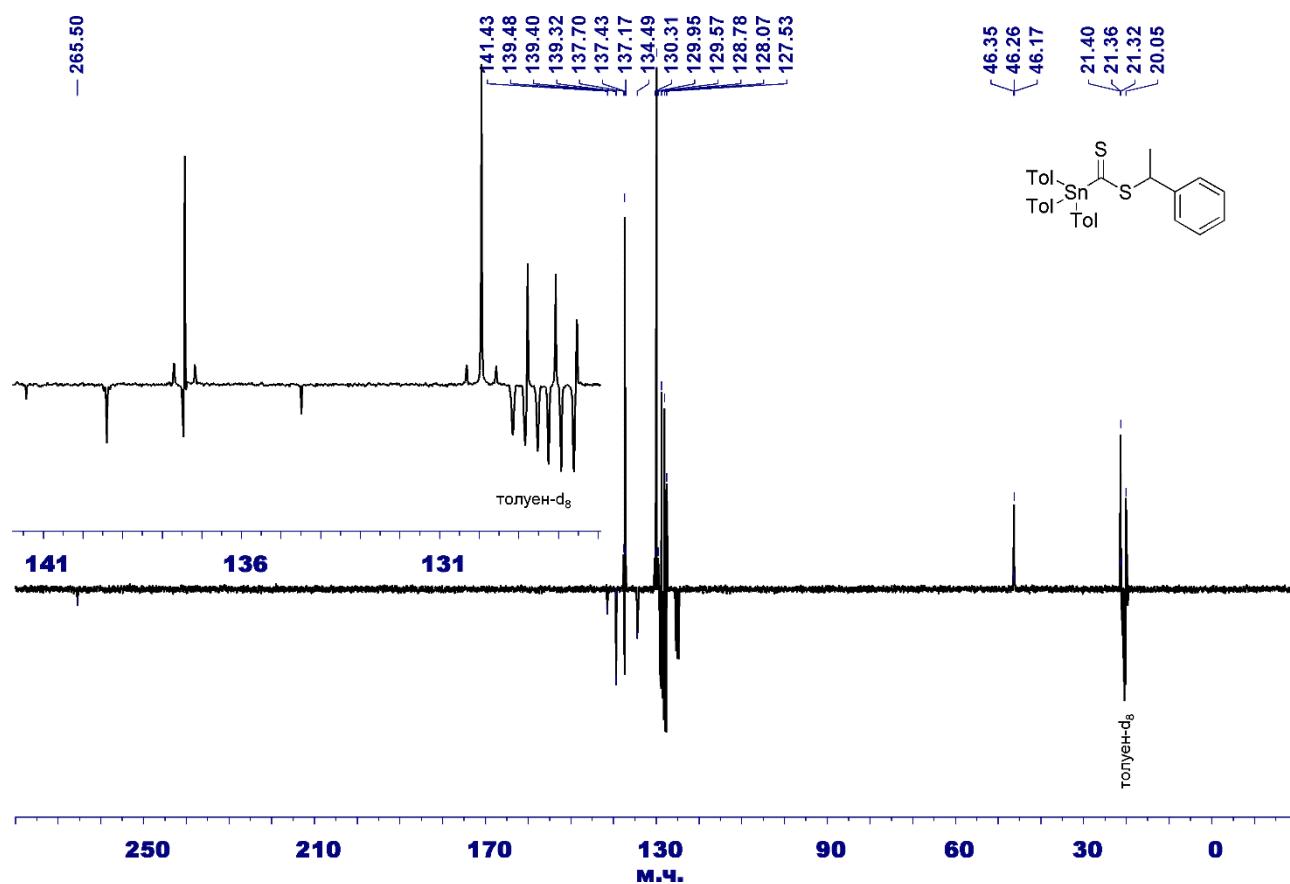
Додаток 36. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 dДодаток 37. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 e

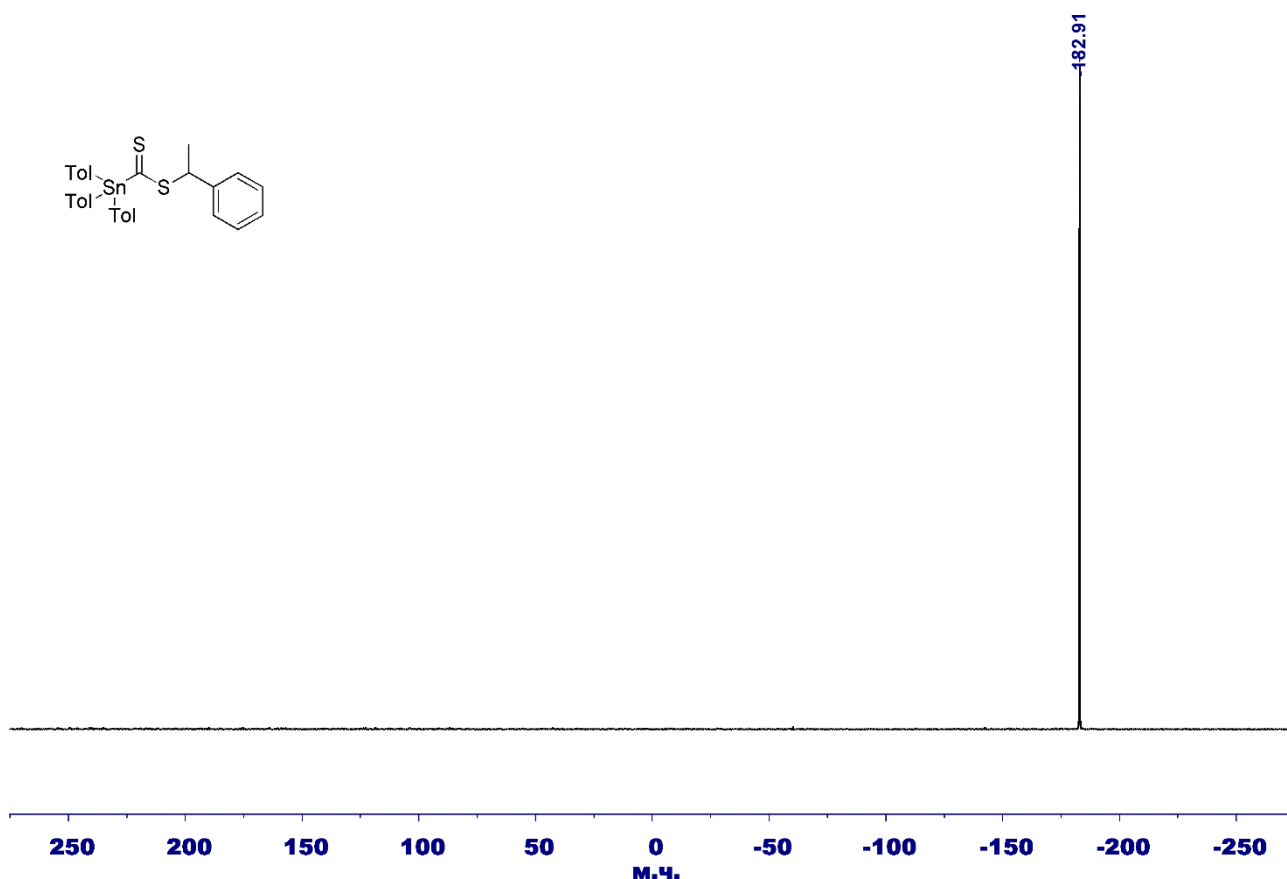
Додаток 38. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 еДодаток 39. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 е

Додаток 40. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 fДодаток 41. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 f

Додаток 42. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки **2.7 f**Додаток 43. ^1H ЯМР спектр сполуки **2.7 g**

Додаток 44. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки **2.7 g**Додаток 45. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки **2.7 g**

Додаток 46. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 hДодаток 47. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 h

Додаток 48. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки **2.7 h**

Додаток 49

Результати РСД сполуки **2.7 b**

Прилад	Bruker AXS SMART APEX II
Молекулярна формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{SnS}_2$
Молекулярна маса, M_r	531,31
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å ($\text{MoK}\alpha$)
Сингонія	Триклинна
Просторова група	$P\bar{1}$
a	9,7519(2) Å
b	10,2680(2) Å
c	12,8410(2) Å
α	75,3580(10) °
β	75,2610(10) °
γ	82,3040(10) °

Об'єм елементарної комірки, V	1199,78(4) Å ³
Число молекул в комірни, Z	2
Густина, ρ	1,471 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,25 мм ⁻¹
$F(000)$	536
Розміри кристалу	0,24x0,1x0,06 мм
Вигляд кристалу	Пурпурний блок
Межі кута θ	2,06–25,34 °
Межі індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-12 \leq k \leq 12$; $-15 \leq l \leq 15$
Зібрані відображення/унікальні	18346/4149
Дані/ступені обмеження/параметри	4149/0/272
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,314
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,054$; $wR = 0,1296$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0589$; $wR = 0,1342$
Дифракційні екстремуми	1,39 та -1,59 еÅ ⁻³

Додаток 50

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 b**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–C2	1,385(9)	C10–H10	0,95	C19–Sn1	2,191(8)
C1–C6	1,399(9)	C10–C11	1,37(1)	C20–H20	1,001
C1–Sn1	2,140(6)	C11–H11	0,949	C20–C21	1,52(1)
C2–H2	0,951	C11–C12	1,38(1)	C20–C22	1,51(1)
C2–C3	1,40(1)	C12–H12	0,95	C20–S2	1,838(8)
C3–H3	0,95	C13–C14	1,39(1)	C21–H21A	0,98
C3–C4	1,38(1)	C13–C18	1,39(1)	C21–H21B	0,98
C4–H4	0,95	C13–Sn1	2,139(8)	C21–H21C	0,98
C4–C5	1,37(1)	C14–H14	0,95	C22–C23	1,39(1)

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C5–H5	0,95	C14–C15	1,40(1)	C22–C27	1,39(1)
C5–C6	1,39(1)	C15–H15	0,951	C23–H23	0,951
C6–H6	0,95	C15–C16	1,37(1)	C23–C24	1,38(2)
C7–C8	1,38(1)	C16–H16	0,95	C24–H24	0,95
C7–C12	1,39(1)	C16–C17	1,36(1)	C24–C25	1,36(1)
C7–Sn1	2,134(6)	C17–H17	0,95	C25–H25	0,95
C8–H8	0,95	C17–C18	1,39(1)	C25–C26	1,35(2)
C8–C9	1,39(1)	C18–H18	0,95	C26–H26	0,95
C9–H9	0,95	C19–S1	1,626(7)	C26–C27	1,38(2)
C9–C10	1,38(1)	C19–S2	1,681(7)	C27–H27	0,95

Додаток 51

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 б**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C2–C1–C6	118,0(7)	H16–C16–C17	120
C2–C1–Sn1	121,5(5)	C16–C17–H17	119,7
C6–C1–Sn1	120,4(5)	C16–C17–C18	120,7(8)
C1–C2–H2	119,5	H17–C17–C18	119,6
C1–C2–C3	121,0(7)	C13–C18–C17	119,8(7)
H2–C2–C3	119,5	C13–C18–H18	120,1
C2–C3–H3	120,1	C17–C18–H18	120,1
C2–C3–C4	119,8(7)	S1–C19–S2	127,7(5)
H3–C3–C4	120,1	S1–C19–Sn1	117,8(4)
C3–C4–H4	120	S2–C19–Sn1	114,5(4)
C3–C4–C5	119,9(8)	H20–C20–C21	107,7
H4–C4–C5	120	H20–C20–C22	107,6
C4–C5–H5	119,8	H20–C20–S2	107,6

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C4–C5–C6	120,4(8)	C21–C20–C22	116,8(7)
H5–C5–C6	119,8	C21–C20–S2	109,1(6)
C1–C6–C5	120,9(7)	C22–C20–S2	107,7(6)
C1–C6–H6	119,6	C20–C21–H21A	109,4
C5–C6–H6	119,5	C20–C21–H21B	109,5
C8–C7–C12	118,8(7)	C20–C21–H21C	109,5
C8–C7–Sn1	121,1(5)	H21A–C21–H21B	109
C12–C7–Sn1	120,0(5)	H21A–C21–H21C	109
C7–C8–H8	119,7	H21B–C21–H21C	109
C7–C8–C9	120,5(7)	C20–C22–C23	119,9(7)
H8–C8–C9	119,7	C20–C22–C27	122,8(8)
C8–C9–H9	119,9	C23–C22–C27	117,3(8)
C8–C9–C10	120,3(7)	C22–C23–H23	119,3
H9–C9–C10	119,9	C22–C23–C24	121,4(9)
C9–C10–H10	120,3	H23–C23–C24	119
C9–C10–C11	119,4(8)	C23–C24–H24	120
H10–C10–C11	120,3	C23–C24–C25	120(1)
C10–C11–H11	119,7	H24–C24–C25	120
C10–C11–C12	120,6(8)	C24–C25–H25	120
H11–C11–C12	119,8	C24–C25–C26	119(1)
C7–C12–C11	120,4(7)	H25–C25–C26	120
C7–C12–H12	119,9	C25–C26–H26	119
C11–C12–H12	119,7	C25–C26–C27	122(1)
C14–C13–C18	119,4(7)	H26–C26–C27	119
C14–C13–Sn1	120,3(5)	C22–C27–C26	120,0(9)
C18–C13–Sn1	120,2(5)	C22–C27–H27	120
C13–C14–H14	120,3	C26–C27–H27	120
C13–C14–C15	119,5(7)	C19–S2–C20	106,2(4)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H14–C14–C15	120,2	C1–Sn1–C7	109,6(3)
C14–C15–H15	119,8	C1–Sn1–C13	110,5(3)
C14–C15–C16	120,5(7)	C1–Sn1–C19	111,5(3)
H15–C15–C16	119,7	C7–Sn1–C13	111,3(3)
C15–C16–H16	119,9	C7–Sn1–C19	107,3(3)
C15–C16–C17	120,1(8)	C13–Sn1–C19	106,6(3)

Результати РСД сполуки **2.7 c**

Прилад	Bruker AXS SMART APEX II
Молекулярна формула	C ₂₆ H ₂₁ NO ₂ SnS ₂
Молекулярна маса, M_r	562,29
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (MoK α)
Сингонія	Триклінна
Просторова група	P $\bar{1}$
a	9,6552(3) Å
b	10,3979(3) Å
c	13,6765(4) Å
α	104,0340(10) °
β	110,097(2) °
γ	98,9030(10) °
Об'єм елементарної комірки, V	1207,48(6) Å ³
Число молекул в комірці, Z	2
Густина, ρ	1,546 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,254 мм ⁻¹
$F(000)$	564

Розміри кристалу	0,1x0,08x0,04 мм
Вигляд кристалу	Пурпурний блок
Межі кута θ	2,26–25,35 °
Межі індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-12 \leq k \leq 12$; $-16 \leq l \leq 16$
Зібрані відображення/унікальні	19826/4389
Дані/ступені обмеження/параметри	4389/0/289
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,063
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,03$; $wR = 0,0539$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0386$; $wR = 0,0564$
Дифракційні екстремуми	0,59 та $-0,449 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Додаток 53

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 c**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–C2	1,387(4)	C10–H10	0,95	C19–Sn1	2,181(2)
C1–C6	1,395(4)	C10–C11	1,372(4)	C20–H20A	0,99
C1–Sn1	2,129(3)	C11–H11	0,951	C20–H20B	0,99
C2–H2	0,95	C11–C12	1,389(4)	C20–C21	1,497(4)
C2–C3	1,380(5)	C12–H12	0,95	C20–S2	1,821(2)
C3–H3	0,95	C13–C14	1,396(4)	C21–C22	1,383(4)
C3–C4	1,383(5)	C13–C18	1,393(4)	C21–C26	1,389(4)
C4–H4	0,95	C13–Sn1	2,125(3)	C22–H22	0,95
C4–C5	1,366(4)	C14–H14	0,95	C22–C23	1,376(4)
C5–H5	0,95	C14–C15	1,382(4)	C23–H23	0,95
C5–C6	1,384(5)	C15–H15	0,95	C23–C24	1,380(4)
C6–H6	0,949	C15–C16	1,374(4)	C24–C25	1,371(4)
C7–C8	1,391(4)	C16–H16	0,95	C24–N1	1,467(5)
C7–C12	1,393(5)	C16–C17	1,375(4)	C25–H25	0,95

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C7–Sn1	2,131(3)	C17–H17	0,95	C25–C26	1,378(4)
C8–H8	0,95	C17–C18	1,381(4)	C26–H26	0,95
C8–C9	1,386(4)	C18–H18	0,95	N1–O1	1,223(5)
C9–H9	0,949	C19–S1	1,626(3)	N1–O2	1,224(4)
C9–C10	1,385(5)	C19–S2	1,719(3)		

Додаток 54

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 с**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C2–C1–C6	117,9(3)	C15–C16–C17	120,1(3)
C2–C1–Sn1	121,3(2)	H16–C16–C17	119,9
C6–C1–Sn1	120,9(2)	C16–C17–H17	119,9
C1–C2–H2	119,5	C16–C17–C18	120,1(3)
C1–C2–C3	121,1(3)	H17–C17–C18	119,9
H2–C2–C3	119,5	C13–C18–C17	120,8(3)
C2–C3–H3	120	C13–C18–H18	119,6
C2–C3–C4	119,9(3)	C17–C18–H18	119,7
H3–C3–C4	120,1	S1–C19–S2	127,4(2)
C3–C4–H4	119,9	S1–C19–Sn1	118,3(2)
C3–C4–C5	120,1(3)	S2–C19–Sn1	114,4(1)
H4–C4–C5	120	H20A–C20–H20B	107,8
C4–C5–H5	120	H20A–C20–C21	108,9
C4–C5–C6	120,0(3)	H20A–C20–S2	109,1
H5–C5–C6	120	H20B–C20–C21	109
C1–C6–C5	121,0(3)	H20B–C20–S2	109,1
C1–C6–H6	119,5	C21–C20–S2	112,9(2)
C5–C6–H6	119,5	C20–C21–C22	121,4(3)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C8–C7–C12	118,3(3)	C20–C21–C26	119,8(3)
C8–C7–Sn1	120,1(2)	C22–C21–C26	118,7(3)
C12–C7–Sn1	121,4(2)	C21–C22–H22	119,4
C7–C8–H8	119,4	C21–C22–C23	121,3(3)
C7–C8–C9	121,1(3)	H22–C22–C23	119,3
H8–C8–C9	119,4	C22–C23–H23	120,9
C8–C9–H9	120,3	C22–C23–C24	118,3(3)
C8–C9–C10	119,5(3)	H23–C23–C24	120,8
H9–C9–C10	120,2	C23–C24–C25	122,1(3)
C9–C10–H10	119,8	C23–C24–N1	119,2(3)
C9–C10–C11	120,4(3)	C25–C24–N1	118,6(3)
H10–C10–C11	119,8	C24–C25–H25	120,7
C10–C11–H11	120	C24–C25–C26	118,7(3)
C10–C11–C12	120,1(3)	H25–C25–C26	120,7
H11–C11–C12	119,9	C21–C26–C25	120,9(3)
C7–C12–C11	120,6(3)	C21–C26–H26	119,5
C7–C12–H12	119,7	C25–C26–H26	119,6
C11–C12–H12	119,7	C24–N1–O1	118,6(3)
C14–C13–C18	118,2(3)	C24–N1–O2	117,8(3)
C14–C13–Sn1	120,0(2)	O1–N1–O2	123,6(3)
C18–C13–Sn1	121,9(2)	C19–S2–C20	105,9(1)
C13–C14–H14	119,7	C1–Sn1–C7	109,9(1)
C13–C14–C15	120,6(3)	C1–Sn1–C13	112,7(1)
H14–C14–C15	119,7	C1–Sn1–C19	108,9(1)
C14–C15–H15	119,9	C7–Sn1–C13	110,7(1)
C14–C15–C16	120,2(3)	C7–Sn1–C19	108,2(1)
H15–C15–C16	119,9	C13–Sn1–C19	106,3(1)
C15–C16–H16	120		

Результати РСД сполуки **2.7 d**

Прилад	Bruker AXS SMART APEX II
Молекулярна формула	$C_{26}H_{21}FSnS_2$
Молекулярна маса, M_r	535,24
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo K_{α})
Сингонія	Триклінна
Просторова група	$P\bar{1}$
a	9,6093(3) Å
b	10,0234(3) Å
c	12,4666(5) Å
α	94,634(2) °
β	101,411(2) °
γ	97,614(2) °
Об'єм елементарної комірки, V	1159,55(7) Å ³
Число молекул в комірці, Z	2
Густина, ρ	1,533 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,3 мм ⁻¹
$F(000)$	536
Розміри кристалу	0,6x0,3x0,2 мм
Вигляд кристалу	Рожева голка
Межі кута Θ	2,77–27,48 °
Межі індексів	$-11 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 13$; $-16 \leq l \leq 16$
Зібрані відображення/унікальні	12759/5278
Дані/ступені обмеження/параметри	5278/0/271
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,083
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0541$; $wR = 0,1285$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0671$; $wR = 0,1441$
Дифракційні екстремуми	3,266 та -1,28 еÅ ⁻³

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 d**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Sn1–C1	2,155(5)	C7–H7	0,95	C17–H17	0,951
Sn1–C9	2,140(4)	C7–C8	1,35(1)	C17–C18	1,376(8)
Sn1–C15	2,142(5)	C8–H8	0,949	C18–H18	0,95
Sn1–C21	2,130(5)	C9–C10	1,391(7)	C18–C19	1,37(1)
S1–C1	1,608(6)	C9–C14	1,388(7)	C19–H19	0,95
S2–C1	1,767(5)	C10–H10	0,949	C19–C20	1,392(9)
S2–C2	1,816(7)	C10–C11	1,373(7)	C20–H20	0,95
F1–C6	1,35(1)	C11–H11	0,95	C21–C22	1,400(7)
C2–H2A	0,99	C11–C12	1,390(9)	C21–C26	1,408(8)
C2–H2B	0,991	C12–H12	0,949	C22–H22	0,95
C2–C3	1,512(8)	C12–C13	1,36(1)	C22–C23	1,379(8)
C3–C4	1,388(9)	C13–H13	0,95	C23–H23	0,95
C3–C8	1,382(8)	C13–C14	1,387(7)	C23–C24	1,386(9)
C4–H4	0,951	C14–H14	0,951	C24–H24	0,95
C4–C5	1,367(9)	C15–C16	1,377(7)	C24–C25	1,387(8)
C5–H5	0,95	C15–C20	1,396(7)	C25–H25	0,95
C5–C6	1,39(1)	C16–H16	0,95	C25–C26	1,380(8)
C6–C7	1,35(1)	C16–C17	1,393(9)	C26–H26	0,95

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 d**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C1–Sn1–C9	102,9(2)	C11–C12–C13	120,1(6)
C1–Sn1–C15	109,5(2)	H12–C12–C13	120
C1–Sn1–C21	109,0(2)	C12–C13–H13	119,9
C9–Sn1–C15	109,5(2)	C12–C13–C14	120,1(6)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C9–Sn1–C21	113,0(2)	H13–C13–C14	120
C15–Sn1–C21	112,5(2)	C9–C14–C13	120,5(5)
C1–S2–C2	107,5(3)	C9–C14–H14	119,8
Sn1–C1–S1	123,8(3)	C13–C14–H14	119,7
Sn1–C1–S2	110,9(2)	Sn1–C15–C16	120,8(4)
S1–C1–S2	125,3(3)	Sn1–C15–C20	120,6(4)
S2–C2–H2A	109,5	C16–C15–C20	118,6(5)
S2–C2–H2B	109,5	C15–C16–H16	119,6
S2–C2–C3	110,7(4)	C15–C16–C17	120,8(5)
H2A–C2–H2B	108	H16–C16–C17	119,6
H2A–C2–C3	109,6	C16–C17–H17	119,9
H2B–C2–C3	109,5	C16–C17–C18	120,1(6)
C2–C3–C4	120,1(5)	H17–C17–C18	120
C2–C3–C8	121,5(5)	C17–C18–H18	120
C4–C3–C8	118,5(6)	C17–C18–C19	119,9(7)
C3–C4–H4	119,3	H18–C18–C19	120,1
C3–C4–C5	121,3(6)	C18–C19–H19	119,8
H4–C4–C5	119,3	C18–C19–C20	120,4(6)
C4–C5–H5	121,5	H19–C19–C20	119,8
C4–C5–C6	117,0(7)	C15–C20–C19	120,2(6)
H5–C5–C6	121,5	C15–C20–H20	119,9
F1–C6–C5	117,2(8)	C19–C20–H20	119,9
F1–C6–C7	120,2(8)	Sn1–C21–C22	120,3(4)
C5–C6–C7	122,7(8)	Sn1–C21–C26	121,1(4)
C6–C7–H7	120,5	C22–C21–C26	118,6(5)
C6–C7–C8	119,0(8)	C21–C22–H22	119,7
H7–C7–C8	120,5	C21–C22–C23	120,7(5)
C3–C8–C7	121,4(7)	H22–C22–C23	119,6

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C3–C8–H8	119,2	C22–C23–H23	119,9
C7–C8–H8	119,3	C22–C23–C24	120,3(5)
Sn1–C9–C10	119,1(4)	H23–C23–C24	119,9
Sn1–C9–C14	122,2(4)	C23–C24–H24	120,1
C10–C9–C14	118,7(5)	C23–C24–C25	119,7(5)
C9–C10–H10	119,7	H24–C24–C25	120,1
C9–C10–C11	120,6(5)	C24–C25–H25	119,7
H10–C10–C11	119,7	C24–C25–C26	120,6(5)
C10–C11–H11	120	H25–C25–C26	119,7
C10–C11–C12	120,0(6)	C21–C26–C25	120,1(5)
H11–C11–C12	120	C21–C26–H26	119,9
C11–C12–H12	120	C25–C26–H26	120

Результати РСД сполуки **2.7 f**

Прилад	Bruker Карпа APEX II Quazar
Молекулярна формула	C ₂₁ H ₁₇ NSnS ₂
Молекулярна маса, <i>M_r</i>	466,17
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (MoK _α)
Сингонія	Триклинна
Просторова група	P $\bar{1}$
<i>a</i>	9,8623(15) Å
<i>b</i>	10,0392(14) Å
<i>c</i>	10,9535(18) Å
α	92,002(6) °
β	107,203(5) °

γ	103,007(5) °
Об'єм елементарної комірки, V	1003,4(3) Å ³
Число молекул в комірниці, Z	2
Густина, ρ	1,543 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,484 мм ⁻¹
$F(000)$	464
Розміри кристалу	0,15x0,10x0,01 мм
Вигляд кристалу	Рожева пластинка
Межі кута θ	5,11–26,02 °
Межі індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-13 \leq l \leq 13$
Зібрані відображення/унікальні	18891/3931
Дані/ступені обмеження/параметри	3931/0/226
Коефіцієнт відповідності, F^2	0,973
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,05$; $wR = 0,0724$
R індекси для всіх даних	$R = 0,1149$; $wR = 0,0889$
Дифракційні екстремуми	0,515 та -1,015 еÅ ⁻³

Додаток 59

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 f**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Sn1–C1	2,185(6)	C6–H6	0,95	C14–H14	0,95
Sn1–C4	2,128(6)	C6–C7	1,36(1)	C14–C15	1,384(8)
Sn1–C10	2,121(5)	C7–H7	0,95	C15–H15	0,95
Sn1–C16	2,114(5)	C7–C8	1,37(1)	C16–C17	1,387(9)
S1–C1	1,718(7)	C8–H8	0,95	C16–C21	1,399(8)
S1–C2	1,810(6)	C8–C9	1,38(1)	C17–H17	0,95
S2–C1	1,624(6)	C9–H9	0,95	C17–C18	1,38(1)
N1–C3	1,122(8)	C10–C11	1,38(1)	C18–H18	0,95

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C2–H2A	0,99	C10–C15	1,396(8)	C18–C19	1,36(1)
C2–H2B	0,99	C11–H11	0,95	C19–H19	0,95
C2–C3	1,476(8)	C11–C12	1,392(9)	C19–C20	1,36(1)
C4–C5	1,396(8)	C12–H12	0,95	C20–H20	0,95
C4–C9	1,373(8)	C12–C13	1,39(1)	C20–C21	1,390(9)
C5–H5	0,95	C13–H13	0,95	C21–H21	0,95
C5–C6	1,397(9)	C13–C14	1,38(1)		

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 f**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C1–Sn1–C4	111,5(2)	Sn1–C10–C15	121,0(4)
C1–Sn1–C10	102,5(2)	C11–C10–C15	118,1(5)
C1–Sn1–C16	106,1(2)	C10–C11–H11	119,3
C4–Sn1–C10	114,2(2)	C10–C11–C12	121,3(6)
C4–Sn1–C16	110,1(2)	H11–C11–C12	119,4
C10–Sn1–C16	112,1(2)	C11–C12–H12	120
C1–S1–C2	103,6(3)	C11–C12–C13	119,9(7)
Sn1–C1–S1	116,5(3)	H12–C12–C13	120,1
Sn1–C1–S2	118,4(3)	C12–C13–H13	120,3
S1–C1–S2	125,0(3)	C12–C13–C14	119,4(7)
S1–C2–H2A	108,8	H13–C13–C14	120,3
S1–C2–H2B	108,7	C13–C14–H14	119,9
S1–C2–C3	113,9(4)	C13–C14–C15	120,2(6)
H2A–C2–H2B	107,7	H14–C14–C15	119,9
H2A–C2–C3	108,7	C10–C15–C14	121,1(6)
H2B–C2–C3	108,8	C10–C15–H15	119,5

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
N1–C3–C2	177,2(7)	C14–C15–H15	119,4
Sn1–C4–C5	120,2(4)	Sn1–C16–C17	122,8(4)
Sn1–C4–C9	122,0(4)	Sn1–C16–C21	120,9(4)
C5–C4–C9	117,7(5)	C17–C16–C21	116,3(5)
C4–C5–H5	119,8	C16–C17–H17	119,3
C4–C5–C6	120,4(6)	C16–C17–C18	121,5(7)
H5–C5–C6	119,8	H17–C17–C18	119,2
C5–C6–H6	120	C17–C18–H18	119,6
C5–C6–C7	119,9(6)	C17–C18–C19	120,8(8)
H6–C6–C7	120	H18–C18–C19	119,6
C6–C7–H7	119,8	C18–C19–H19	119,9
C6–C7–C8	120,4(7)	C18–C18–C20	120,0(7)
H7–C7–C8	119,8	H19–C19–C20	120,1
C7–C8–H8	120,1	C19–C20–H20	120,2
C7–C8–C9	119,8(7)	C19–C20–C21	119,5(6)
H8–C8–C9	120,1	H20–C20–C21	120,2
C4–C9–C8	121,6(6)	C16–C21–C20	121,9(6)
C4–C9–H9	119,1	C16–C21–H21	119
C8–C9–H9	119,3	C20–C21–H21	119,1
Sn1–C10–C11	120,8(4)		

Результати РСД сполуки **2.7 g**

Прилад	Bruker Кappa APEX II Quazar
Молекулярна формула	$C_{29}H_{28}SnS_2$
Молекулярна маса, M_r	559,36
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo K_{α})
Сингонія	Моноклинна
Просторова група	$P2_1$
a	9,9286(11) Å
b	46,750(6) Å
c	11,9521(15) Å
α	90 °
β	109,700(4) °
γ	90 °
Об'єм елементарної комірки, V	5223,0(11) Å ³
Число молекул в комірниці, Z	8
Густина, ρ	1,423 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,153 мм ⁻¹
$F(000)$	2272
Розміри кристалу	0,12x0,08x0,08 мм
Вигляд кристалу	Пурпурний блок
Межі кута θ	0,87–24,81 °
Межі індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-54 \leq k \leq 54$; $-14 \leq l \leq 14$
Зібрані відображення/унікальні	54631/16759
Дані/ступені обмеження/параметри	16759/238/1210
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,119
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0696$; $wR = 0,1728$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0743$; $wR = 0,1772$
Дифракційні екстремуми	3,75 та -1,703 еÅ ⁻³

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 г**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–C2	1,41(2)	C10–C11	1,34(2)	C21–H21A	0,98
C1–C6	1,37(2)	C11–C12	1,41(2)	C21–H21B	0,98
C1–Sn1	2,116(9)	C11–C14	1,52(2)	C21–H21C	0,98
C2–H2	0,95	C12–H12	0,95	C22–Sn1	2,15(1)
C2–C3	1,39(2)	C12–C13	1,34(1)	C22–S1	1,62(1)
C3–H3	0,95	C13–H13	0,95	C22–S2	1,72(1)
C3–C4	1,40(2)	C14–H14A	0,98	C23–H23A	0,99
C4–C5	1,36(2)	C14–H14B	0,98	C23–H23B	0,99
C4–C7	1,49(2)	C14–H14C	0,98	C23–C24	1,49(2)
C5–H5	0,95	C15–C16	1,41(1)	C23–S2	1,82(2)
C5–C6	1,38(2)	C15–C20	1,40(2)	C24–C25	1,37(2)
C6–H6	0,95	C15–Sn1	2,11(1)	C24–C29	1,43(2)
C7–H7A	0,98	C16–H16	0,95	C25–H25	0,95
C7–H7B	0,98	C16–C17	1,40(2)	C25–C26	1,38(3)
C7–H7C	0,98	C17–H17	0,95	C26–H26	0,95
C8–C9	1,37(2)	C17–C18	1,32(2)	C26–C27	1,34(3)
C8–C13	1,41(2)	C18–C19	1,39(1)	C27–H27	0,95
C8–Sn1	2,13(1)	C18–C21	1,55(2)	C27–C28	1,34(2)
C9–H9	0,95	C19–H19	0,95	C28–H28	0,95
C9–C10	1,37(2)	C19–C20	1,37(2)	C28–C29	1,35(3)
C10–H10	0,95	C20–H20	0,95	C29–H29	0,95

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 g**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C2–C1–C6	115(1)	H16–C16–C17	120
C2–C1–Sn1	123,3(8)	C16–C17–H17	119
C6–C1–Sn1	121,9(8)	C16–C17–C18	123(1)
C1–C2–H2	119	H17–C17–C18	119
C1–C2–C3	122(1)	C17–C18–C19	120(1)
H2–C2–C3	119	C17–C18–C21	119(1)
C2–C3–H3	120	C19–C18–C21	121(1)
C2–C3–C4	120(1)	C18–C19–H19	121
H3–C3–C4	120	C18–C19–C20	119(1)
C3–C4–C5	119(1)	H19–C19–C20	120
C3–C4–C7	120(1)	C15–C20–C19	123(1)
C5–C4–C7	121(1)	C15–C20–H20	119
C4–C5–H5	120	C19–C20–H20	119
C4–C5–C6	120(1)	C18–C21–H21A	109
H5–C5–C6	120	C18–C21–H21B	109
C1–C6–C5	125(1)	C18–C21–H21C	110
C1–C6–H6	118	H21A–C21–H21B	109
C5–C6–H6	118	H21A–C21–H21C	110
C4–C7–H7A	110	H21B–C21–H21C	109
C4–C7–H7B	110	Sn1–C22–S1	120,7(6)
C4–C7–H7C	109	Sn1–C22–S2	113,6(5)
H7A–C7–H7B	109	S1–C22–S2	125,7(6)
H7A–C7–H7C	109	H23A–C23–H23B	108
H7B–C7–H7C	109	H23A–C23–C24	109
C9–C8–C13	117(1)	H23A–C23–S2	110
C9–C8–Sn1	120,9(8)	H23B–C23–C24	110
C13–C8–Sn1	121,7(8)	H23B–C23–S2	110

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C8–C9–H9	120	C24–C23–S2	110(1)
C8–C9–C10	120(1)	C23–C24–C25	122(1)
H9–C9–C10	120	C23–C24–C29	122(1)
C9–C10–H10	118	C25–C24–C29	116(1)
C9–C10–C11	123(1)	C24–C25–H25	120
H10–C10–C11	118	C24–C25–C26	119(2)
C10–C11–C12	116(1)	H25–C25–C26	120
C10–C11–C14	123(1)	C25–C26–H26	119
C12–C11–C14	121(1)	C25–C26–C27	121(2)
C11–C12–H12	119	H26–C26–C27	120
C11–C12–C13	121(1)	C26–C27–H27	119
H12–C12–C13	119	C26–C27–C28	123(2)
C8–C13–C12	121(1)	H27–C27–C28	119
C8–C13–H13	120	C27–C28–H28	122
C12–C13–H13	120	C27–C28–C29	117(2)
C11–C14–H14A	109	H28–C28–C29	122
C11–C14–H14B	109	C24–C29–C28	124(2)
C11–C14–H14C	109	C24–C29–H29	118
H14A–C14–H14B	110	C28–C29–H29	118
H14A–C14–H14C	109	C1–Sn1–C8	111,6(4)
H14B–C14–H14C	110	C1–Sn1–C15	110,3(4)
C16–C15–C20	116(1)	C1–Sn1–C22	107,5(4)
C16–C15–Sn1	120,6(8)	C8–Sn1–C15	107,5(4)
C20–C15–Sn1	123,3(8)	C8–Sn1–C22	107,8(4)
C15–C16–H16	120	C15–Sn1–C22	112,2(4)
C15–C16–C17	119(1)	C22–S2–C23	104,3(7)

Результати РСД сполуки **2.7 h**

Прилад	Bruker AXS SMART APEX II
Молекулярна формула	$C_{30}H_{30}SnS_2$
Молекулярна маса, M_r	573,39
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo K_{α})
Сингонія	Триклінна
Просторова група	$P\bar{1}$
a	10,6394(3) Å
b	11,8339(3) Å
c	12,1149(3) Å
α	107,3670(10) °
β	106,2370(10) °
γ	91,6210(10) °
Об'єм елементарної комірки, V	1387,30(6) Å ³
Число молекул в комірці, Z	2
Густина, ρ	1,373 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,087 мм ⁻¹
$F(000)$	584
Розміри кристалу	0,24x0,18x0,1 мм
Вигляд кристалу	Пурпурний блок
Межі кута Θ	2,54–25,35 °
Межі індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-14 \leq k \leq 14$; $-14 \leq l \leq 14$
Зібрані відображення/унікальні	23344/5020
Дані/ступені обмеження/параметри	5020/142/349
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,312
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0422$; $wR = 0,0107$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0463$; $wR = 0,1097$
Дифракційні екстремуми	1,119 та -0,786 еÅ ⁻³

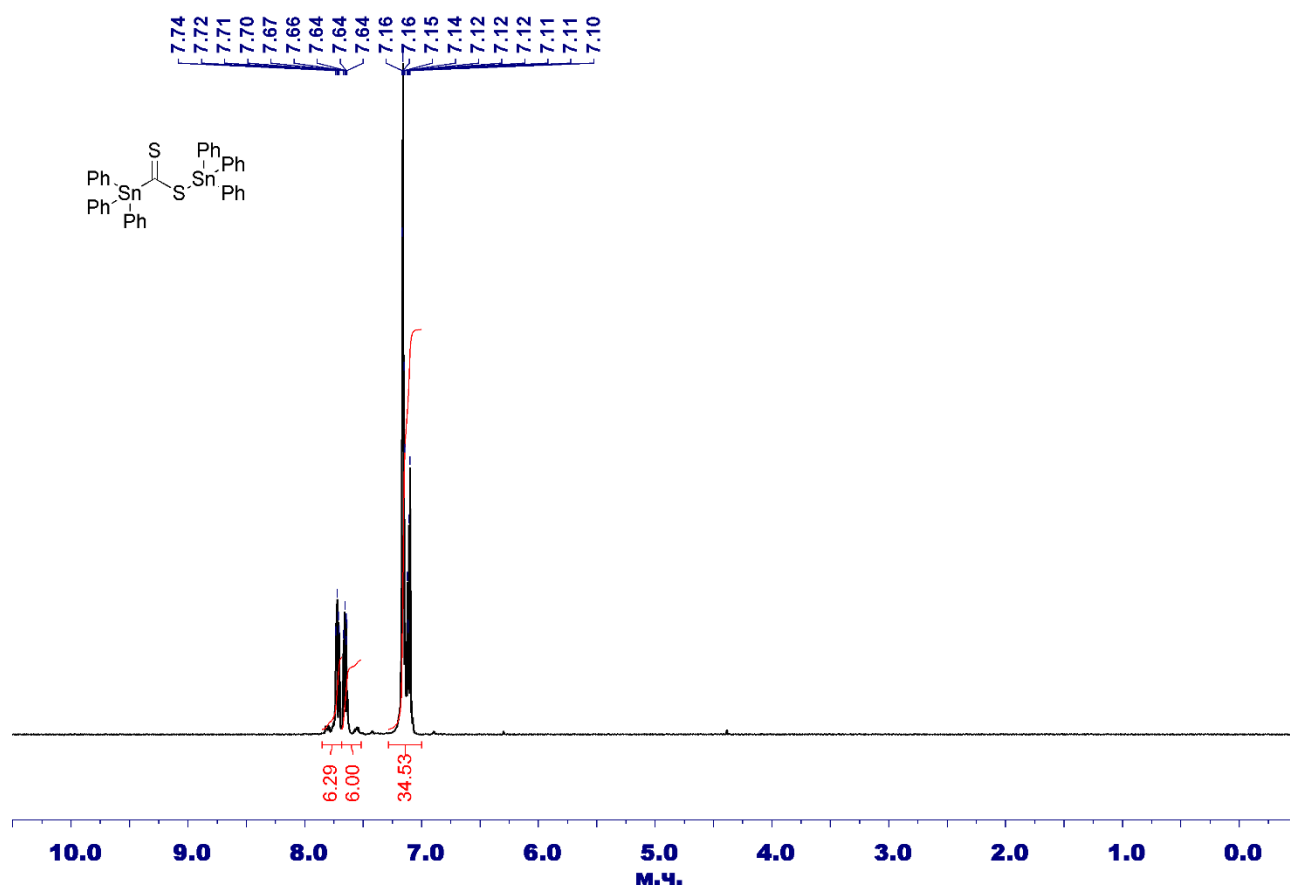
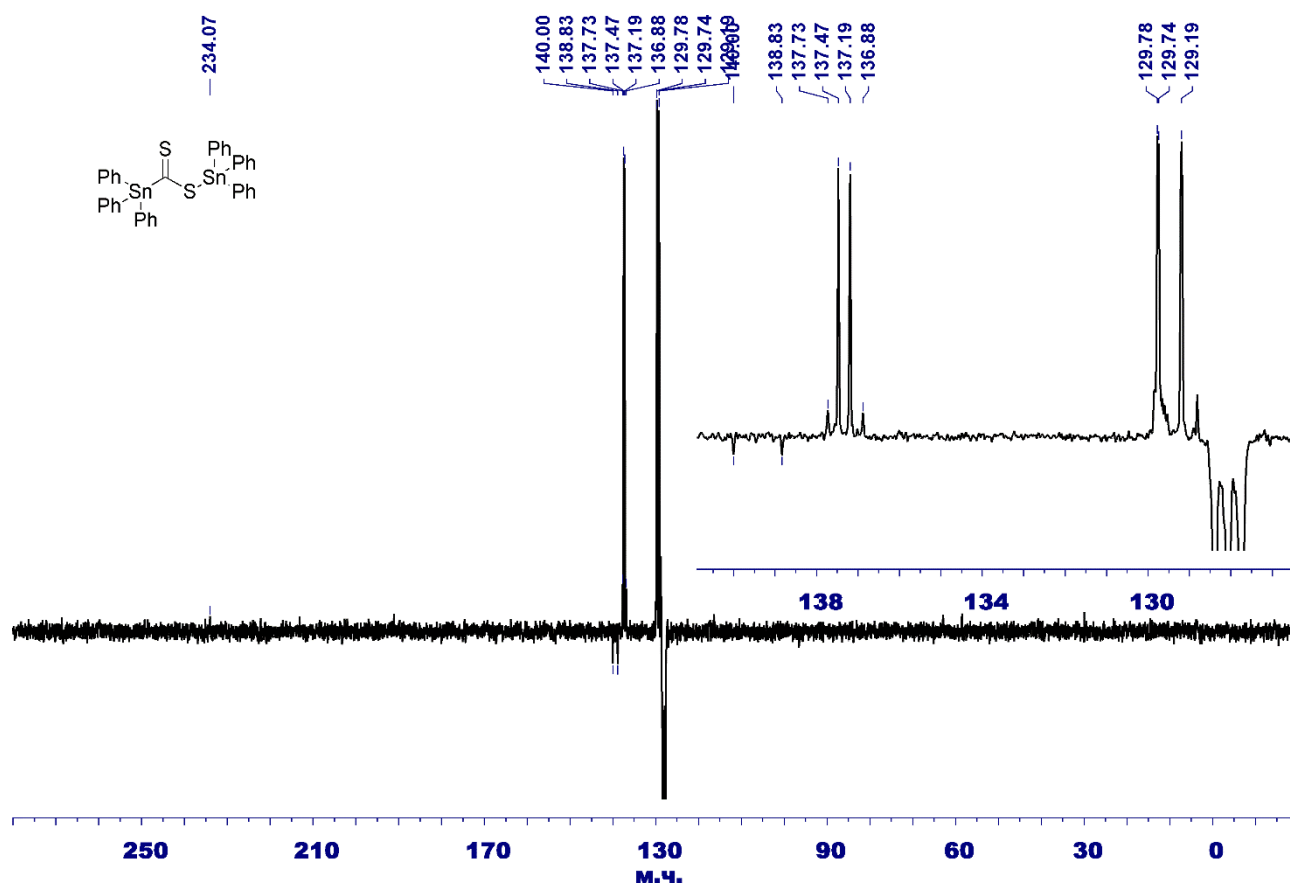
Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 h**

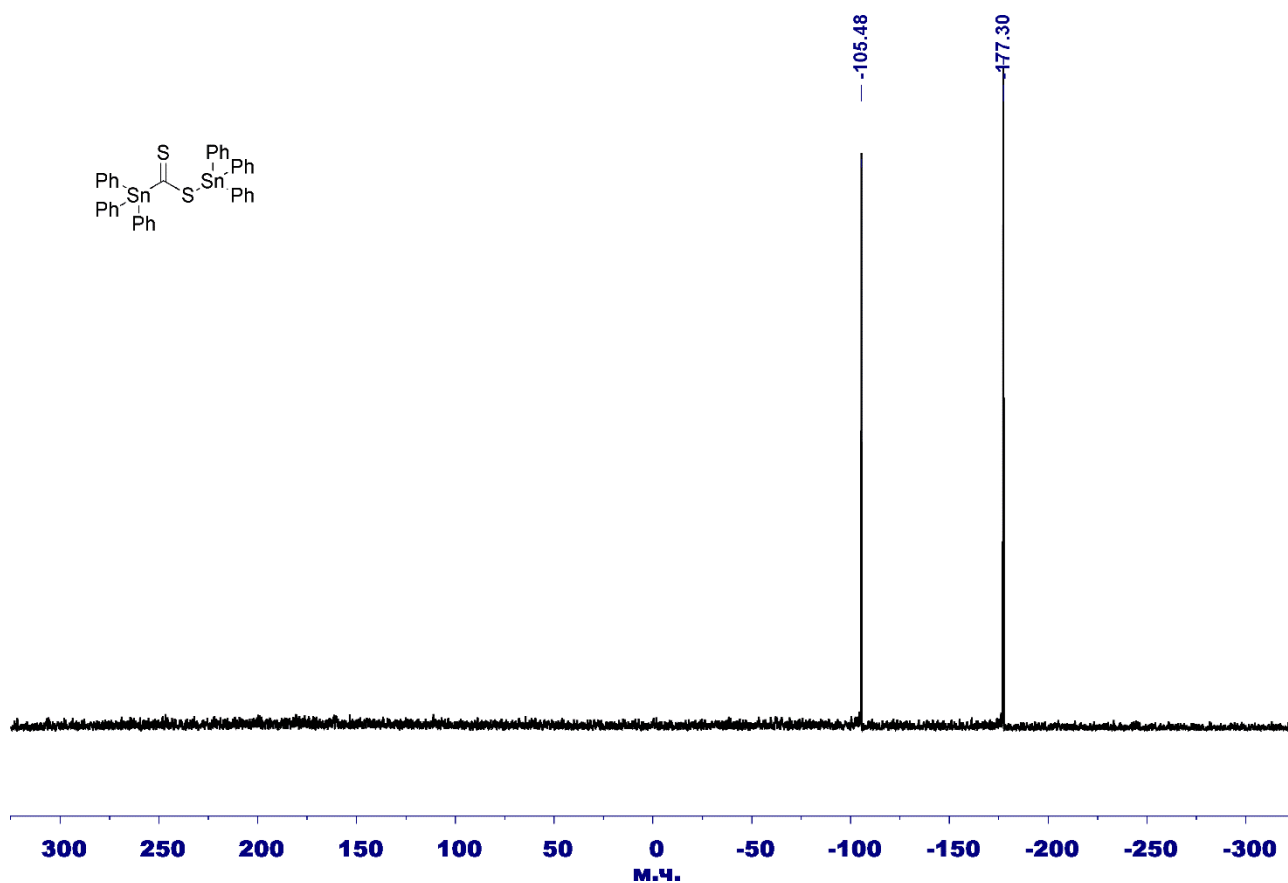
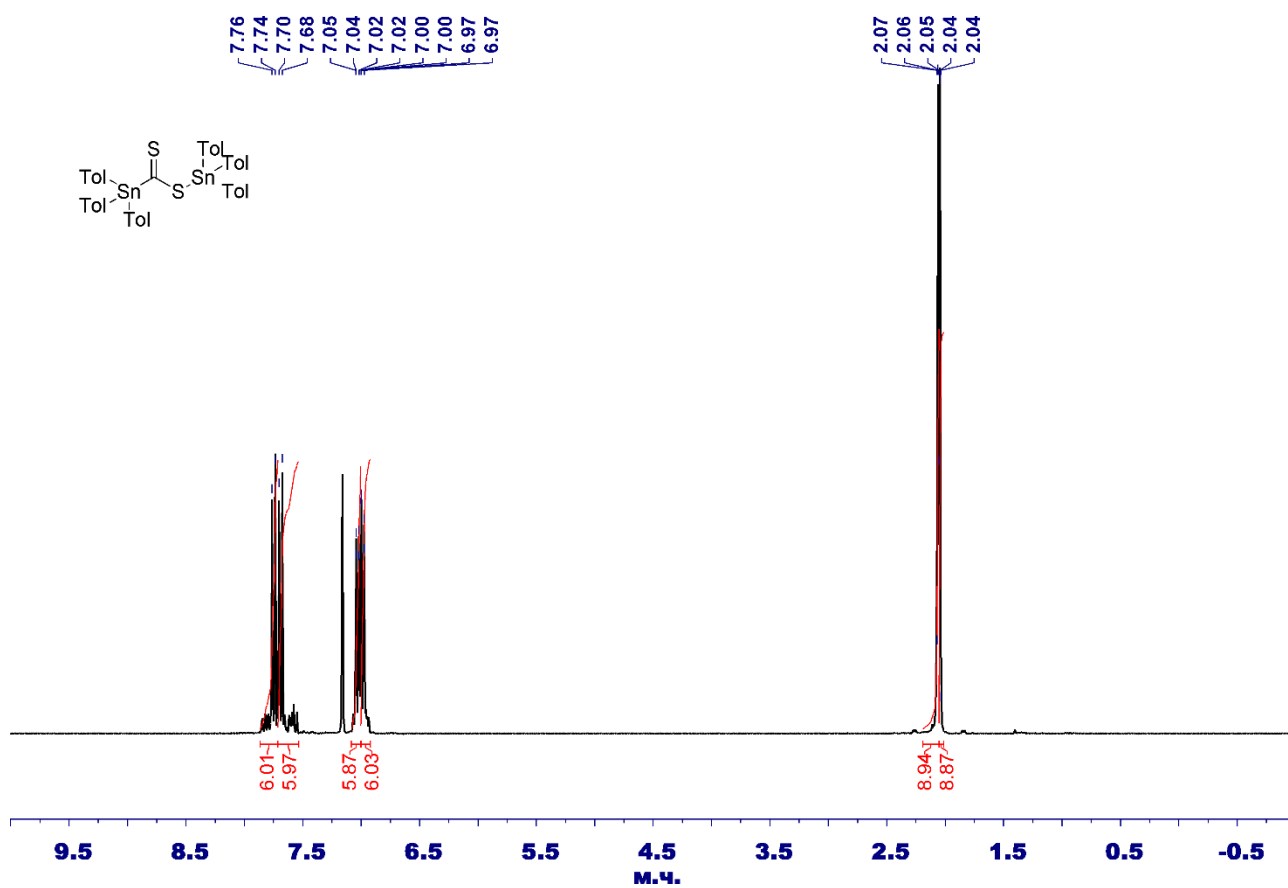
Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–C2	1,373(8)	C11–C12	1,38(1)	C21–H21C	0,98
C1–C6	1,378(7)	C11–C14	1,51(1)	C22–S1	1,622(5)
C1–Sn1	2,129(4)	C12–H12	0,949	C22–S2	1,703(6)
C2–H2	0,95	C12–C13	1,378(8)	C22–Sn1	2,204(5)
C2–C3	1,389(7)	C13–H13	0,95	C24–H24A	0,979
C3–H3	0,949	C14–H14A	0,981	C24–H24B	0,98
C3–C4	1,366(9)	C14–H14B	0,98	C24–H24C	0,98
C4–C5	1,37(1)	C14–H14C	0,98	C24–C23	1,535(7)
C4–C7	1,512(7)	C15–C16	1,386(7)	S2–C23	1,838(6)
C5–H5	0,95	C15–C20	1,390(6)	C23–H23	0,999
C5–C6	1,371(7)	C15–Sn1	2,137(5)	C23–C25	1,504(9)
C6–H6	0,95	C16–H16	0,95	C25–C26	1,38(2)
C7–H7A	0,981	C16–C17	1,391(9)	C25–C30	1,39(2)
C7–H7B	0,979	C17–H17	0,95	C26–H26	0,95
C7–H7C	0,979	C17–C18	1,381(7)	C26–C27	1,40(4)
C8–C9	1,38(1)	C18–C19	1,379(7)	C27–H27	0,95
C8–C13	1,387(7)	C18–C21	1,51(1)	C27–C28	1,38(3)
C8–Sn1	2,142(5)	C19–H19	0,95	C28–H28	0,95
C9–H9	0,95	C19–C20	1,377(9)	C28–C29	1,36(3)
C9–C10	1,37(1)	C20–H20	0,95	C29–H29	0,95
C10–H10	0,95	C21–H21A	0,98	C29–C30	1,40(4)
C10–C11	1,382(9)	C21–H21B	0,98	C30–H30	0,95

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 h**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C2–C1–C6	116,3(5)	H17–C17–C18	119,6
C2–C1–Sn1	122,6(4)	C17–C18–C19	117,7(6)
C6–C1–Sn1	121,1(4)	C17–C18–C21	120,9(6)
C1–C2–H2	119,3	C19–C18–C21	121,4(6)
C1–C2–C3	121,5(6)	C18–C19–H19	119
H2–C2–C3	119,2	C18–C19–C20	122,0(5)
C2–C3–H3	119,2	H19–C19–C20	119
C2–C3–C4	121,6(6)	C15–C20–C19	120,7(5)
H3–C3–C4	119,2	C15–C20–H20	119,6
C3–C4–C5	116,7(6)	C19–C20–H20	119,6
C3–C4–C7	121,5(6)	C18–C21–H21A	109,5
C5–C4–C7	121,7(6)	C18–C21–H21B	109,5
C4–C5–H5	119	C18–C21–H21C	109,4
C4–C5–C6	122,0(6)	H21A–C21–H21B	109,5
H5–C5–C6	119	H21A–C21–H21C	109,5
C1–C6–C5	121,9(6)	H21B–C21–H21C	109,5
C1–C6–H6	119	S1–C22–S2	128,9(3)
C5–C6–H6	119,1	S1–C22–Sn1	120,8(3)
C4–C7–H7A	109,4	S2–C22–Sn1	110,2(2)
C4–C7–H7B	109,5	H24A–C24–H24B	109,5
C4–C7–H7C	109,5	H24A–C24–H24C	109,6
H7A–C7–H7B	109,4	H24A–C24–C23	109,5
H7A–C7–H7C	109,5	H24B–C24–H24C	109,4
H7B–C7–H7C	109,5	H24B–C24–C23	109,5
C9–C8–C13	118,1(5)	H24C–C24–C23	109,4
C9–C8–Sn1	123,0(4)	C22–S2–C23	107,1(3)
C13–C8–Sn1	118,9(4)	C1–Sn1–C8	113,3(2)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C8–C9–H9	119,7	C1–Sn1–C15	110,3(2)
C8–C9–C10	120,8(6)	C1–Sn1–C22	106,1(2)
H9–C9–C10	119,6	C8–Sn1–C15	107,9(2)
C9–C10–H10	119,3	C8–Sn1–C22	109,7(2)
C9–C10–C11	121,6(6)	C15–Sn1–C22	109,5(2)
H10–C10–C11	119,1	C24–C23–S2	109,4(4)
C10–C11–C12	117,5(6)	C24–C23–H23	108,4
C10–C11–C14	120,3(6)	C24–C23–C25	115,6(5)
C12–C11–C14	122,2(6)	S2–C23–H23	108,4
C11–C12–H12	119,3	S2–C23–C25	106,6(4)
C11–C12–C13	121,4(5)	H23–C23–C25	108,4
H12–C12–C13	119,2	C23–C25–C26	125(1)
C8–C13–C12	120,6(5)	C23–C25–C30	116(1)
C8–C13–H13	119,7	C26–C25–C30	119(2)
C12–C13–H13	119,7	C25–C26–H26	120
C11–C14–H14A	109,5	C25–C26–C27	120(2)
C11–C14–H14B	109,5	H26–C26–C27	120
C11–C14–H14C	109,5	C26–C27–H27	120
H14A–C14–H14B	109,5	C26–C27–C28	120(2)
H14A–C14–H14C	109,4	H27–C27–C28	120
H14B–C14–H14C	109,5	C27–C28–H28	119
C16–C15–C20	117,4(5)	C27–C28–C29	121(2)
C16–C15–Sn1	119,7(4)	H28–C28–C29	120
C20–C15–Sn1	122,8(4)	C28–C9–H29	120
C15–C16–H16	119,3	C28–C28–C30	119(2)
C15–C16–C17	121,4(5)	H29–C29–C30	121
H16–C16–C17	119,3	C25–C30–C29	121(3)
C16–C17–H17	119,7	C25–C30–H30	119
C16–C17–C18	120,7(6)	C29–C30–H30	120

Додаток 67. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 іДодаток 68. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 і

Додаток 69. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.7 iДодаток 70. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.7 j

Результати РСД сполуки **2.7 i**

Прилад	Bruker AXS SMART APEX II
Молекулярна формула	$C_{37}H_{30}Sn_2S_2$
Молекулярна маса, M_r	776,11
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo K_{α})
Сингонія	Тригональна
Просторова група	$R\bar{3}$
a	31,8036(7) Å
b	31,8036(7) Å
c	10,9295(5) Å
α	90 °
β	90 °
γ	120 °
Об'єм елементарної комірки, V	9573,8(5) Å ³
Число молекул в комірці, Z	12
Густина, ρ	1,615 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,721 мм ⁻¹
$F(000)$	4608
Розміри кристалу	0,2x0,2x0,2 мм
Вигляд кристалу	Рожевий куб
Межі кута Θ	5,13–28,27 °
Межі індексів	$-42 \leq h \leq 42$; $-29 \leq k \leq 42$; $-14 \leq l \leq 14$
Зібрані відображення/унікальні	54260/5256
Дані/ступені обмеження/параметри	5256/18/283
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,017
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0318$; $wR = 0,625$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0488$; $wR = 0,0695$
Дифракційні екстремуми	0,86 та -1,368 еÅ ⁻³

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 і**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Sn1–C1	2,161(5)	C5–C6	1,381(4)	C13–H13	0,951
Sn1–C2	2,132(3)	C6–H6	0,95	C14–C15	1,394(3)
Sn1–C8	2,128(2)	C6–C7	1,387(6)	C14–C19	1,397(4)
Sn1–C14	2,134(3)	C7–H7	0,95	C15–H15	0,951
Sn1–S1	2,530(2)	C8–C9	1,396(4)	C15–C16	1,384(4)
C1–S1	1,714(6)	C8–C13	1,391(5)	C16–H16	0,951
C1–S2	1,631(6)	C9–H9	0,951	C16–C17	1,376(5)
C2–C3	1,397(3)	C9–C10	1,387(3)	C17–H17	0,95
C2–C7	1,395(5)	C10–H10	0,949	C17–C18	1,375(4)
C3–H3	0,948	C10–C11	1,373(5)	C18–H18	0,95
C3–C4	1,389(5)	C11–H11	0,95	C18–C19	1,396(5)
C4–H4	0,951	C11–C12	1,379(5)	C19–H19	0,95
C4–C5	1,374(6)	C12–H12	0,95	Sn1–S2	3,247
C5–H5	0,95	C12–C13	1,383(3)		

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 і**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C1–Sn1–C2	107,6(2)	C8–C9–H9	119,9
C1–Sn1–C8	103,4(2)	C8–C9–C10	120,3(3)
C1–Sn1–C14	110,1(2)	H9–C9–C10	119,8
C2–Sn1–C8	113,4(1)	C9–C10–H10	119,8
C2–Sn1–C14	110,0(1)	C9–C10–C11	120,4(3)
C2–Sn1–S1	114,07(8)	H10–C10–C11	119,8
C8–Sn1–C14	112,0(1)	C10–C11–H11	120
C8–Sn1–S1	112,92(8)	C10–C11–C12	120,1(3)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C14–Sn1–S1	92,71(8)	H11–C11–C12	119,8
Sn1–C1–S1	117,4(3)	C11–C12–H12	120,1
Sn1–C1–S2	119,3(3)	C11–C12–C13	119,8(3)
S1–C1–S2	123,3(4)	H12–C12–C13	120,1
C1–S1–Sn1	99,9(2)	C8–C13–C12	121,1(3)
Sn1–C2–C3	120,4(2)	C8–C13–H13	119,5
Sn1–C2–C7	121,1(2)	C12–C13–H13	119,5
C3–C2–C7	118,5(2)	Sn1–C14–C15	120,6(2)
C2–C3–H3	119,9	Sn1–C14–C19	121,5(2)
C2–C3–C4	120,3(3)	C15–C17–C19	117,9(2)
H3–C3–C4	119,8	C14–C15–H15	119,4
C3–C4–H4	119,7	C14–C15–C16	121,2(3)
C3–C4–C5	120,6(3)	H15–C15–C16	119,5
H4–C4–C5	119,7	C15–C16–H16	120,1
C4–C5–H5	120,2	C15–C16–C17	120,0(3)
C4–C5–C6	119,7(3)	H16–C16–C17	119,9
H5–C5–C6	120,2	C16–C17–H17	119,7
C5–C6–H6	119,8	C16–C17–C18	120,4(3)
C5–C6–C7	120,5(3)	H17–C17–C18	119,8
H6–C6–C7	119,7	C17–C18–H18	120,2
C2–C7–C6	120,4(3)	C17–C18–C19	119,7(3)
C2–C7–H7	119,7	H18–C18–C19	120,1
C6–C7–H7	119,9	C14–C19–C18	120,8(3)
Sn1–C8–C9	120,8(2)	C14–C19–H19	119,6
Sn1–C8–C13	120,9(2)	C18–C19–H19	119,6
C9–C8–C13	118,3(3)	S1–Sn1–S2	59,75

Результати РСД сполуки 2.7 j

Прилад	Bruker Kappa APEX II Quazar
Молекулярна формула	$C_{43}H_{42}Sn_2S_2$
Молекулярна маса, M_r	860,33
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo K_{α})
Сингонія	Моноклинна
Просторова група	P2 $_1$ /c
a	10,7591(4) Å
b	16,4867(5) Å
c	11,6250(4) Å
α	90 °
β	105,298(2) °
γ	90 °
Об'єм елементарної комірки, V	1989,00(12) Å ³
Число молекул в комірниці, Z	2
Густина, ρ	1,436 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,388 мм ⁻¹
$F(000)$	864
Розміри кристалу	0,18x0,16x0,04 мм
Вигляд кристалу	Безбарвна пластинка
Межі кута θ	1,96–24,8 °
Межі індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-19 \leq k \leq 19$; $-13 \leq l \leq 13$
Зібрані відображення/унікальні	27998/3393
Дані/ступені обмеження/параметри	3393/16/230
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,247
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0264$; $wR = 0,0818$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0444$; $wR = 0,1142$
Дифракційні екстремуми	0,704 та -0,85 еÅ ⁻³

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.7 j**

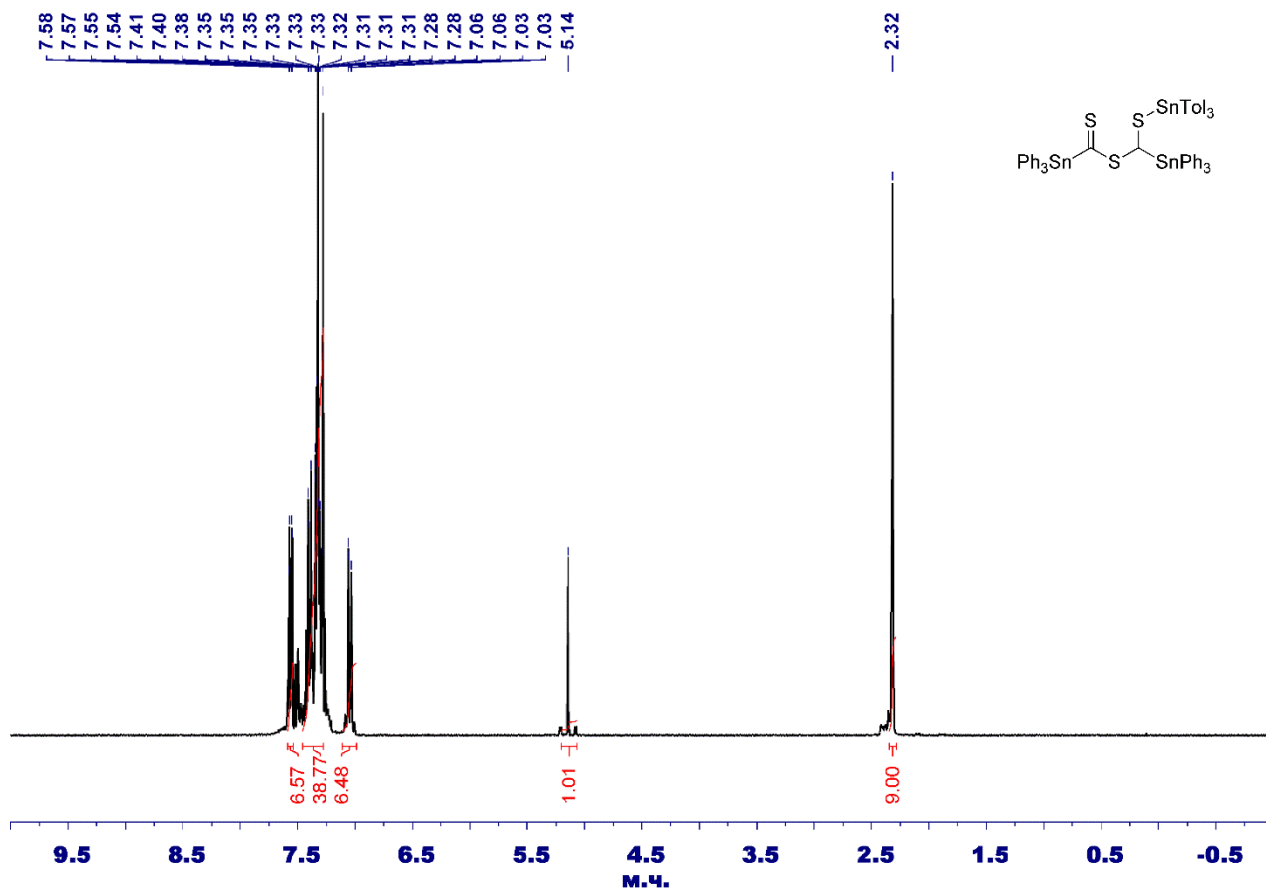
Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–C2	1,398(6)	C8–Sn1	2,131(4)	C16–C17	1,367(7)
C1–C6	1,397(7)	C9–H9	0,949	C17–H17	0,95
C1–Sn1	2,127(3)	C9–C10	1,383(7)	C17–C18	1,390(6)
C2–H2	0,95	C10–H10	0,95	C18–C19	1,381(7)
C2–C3	1,389(6)	C10–C11	1,386(7)	C18–C21	1,513(7)
C3–H3	0,951	C11–C12	1,379(6)	C19–H19	0,95
C3–C4	1,395(7)	C11–C14	1,513(7)	C19–C20	1,385(6)
C4–C5	1,385(7)	C12–H12	0,95	C20–H20	0,95
C4–C7	1,509(6)	C12–C13	1,392(6)	C21–H21A	0,98
C5–H5	0,951	C13–H13	0,95	C21–H21B	0,982
C5–C6	1,386(6)	C14–H14A	0,981	C21–H21C	0,979
C6–H6	0,951	C14–H14B	0,98	Sn1–C22	2,19(1)
C7–H7A	0,979	C14–H14C	0,979	Sn1–S1	2,551(3)
C7–H7B	0,981	C15–C16	1,389(6)	C22–S1	1,655(9)
C7–H7C	0,98	C15–C20	1,376(5)	C22–S2	1,620(9)
C8–C9	1,405(6)	C15–Sn1	2,138(3)	Sn1–S2	3,227
C8–C13	1,382(6)	C16–H16	0,95		

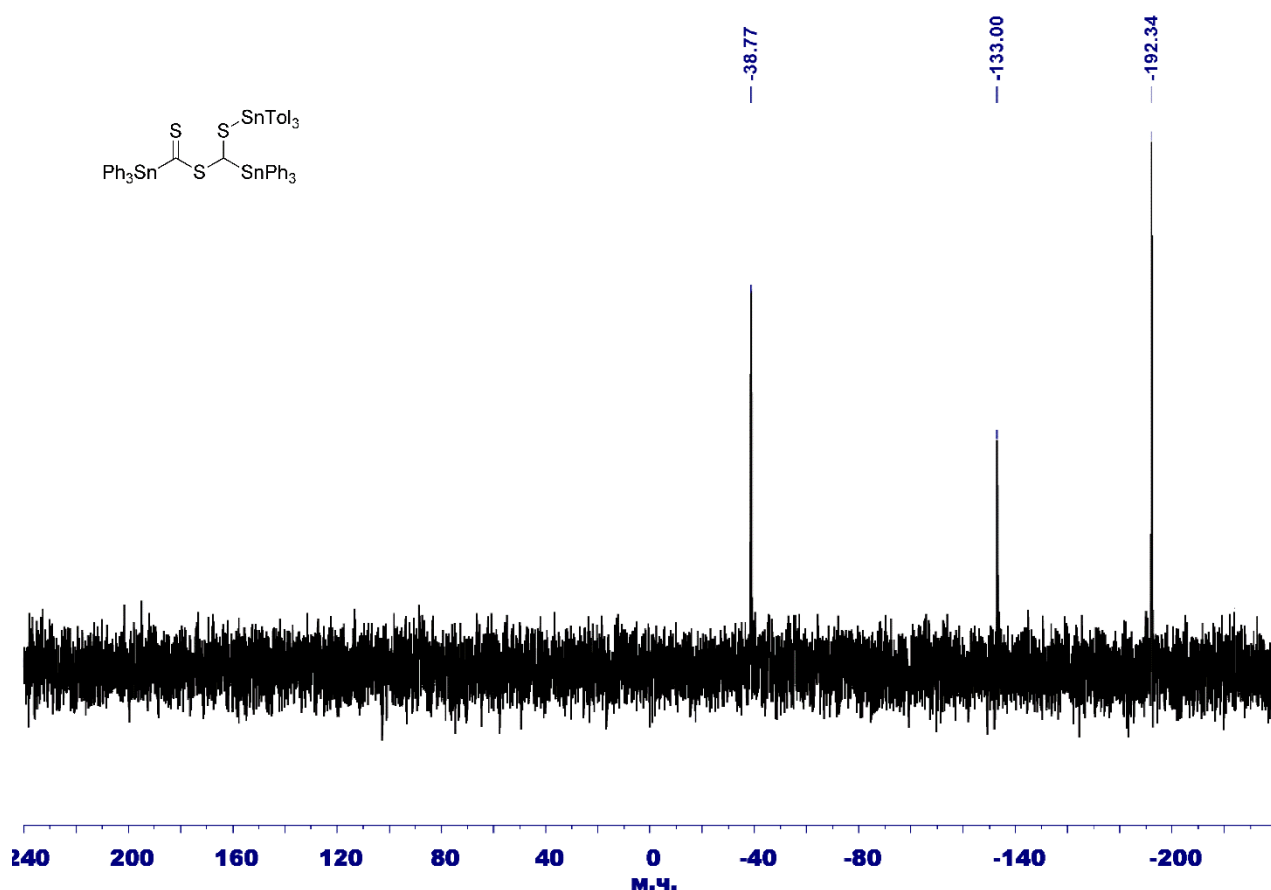
Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.7 j**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C2–C1–C6	117,5(4)	C11–C14–H14B	109,5
C2–C1–Sn1	120,6(3)	C11–C14–H14C	109,5
C6–C1–Sn1	121,2(3)	H14A–C14–H14B	109,4
C1–C2–H2	119,5	H14A–C14–H14C	109,5
C1–C2–C3	120,7(4)	H14B–C14–H14C	109,5

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H2–C2–C3	119,8	C16–C15–C20	117,3(4)
C2–C3–H3	119,2	C16–C15–Sn1	123,2(3)
C2–C3–C4	121,6(4)	C20–C15–Sn1	119,4(3)
H3–C3–C4	119,3	C15–C16–H16	119,5
C3–C4–C5	117,6(4)	C15–C16–C17	121,1(4)
C3–C4–C7	121,3(4)	H16–C17–C17	119,5
C5–C4–C7	121,1(4)	C16–C17–H17	119,2
C4–C5–H5	119,3	C16–C17–C18	121,7(5)
C4–C5–C6	121,3(4)	H17–C17–C18	119,1
H5–C5–C6	119,4	C17–C18–C19	117,4(4)
C1–C6–C5	121,3(4)	C17–C18–C21	122,6(5)
C1–C6–H6	119,3	C19–C18–C21	120,1(4)
C5–C6–H6	119,4	C18–C19–H19	119,7
C4–C7–H7A	109,5	C18–C19–C20	120,7(4)
C4–C7–H7B	109,5	H19–C19–C20	119,6
C4–C7–H7C	109,5	C15–C20–C19	121,8(4)
H7A–C7–H7B	109,5	C15–C20–H20	119,1
H7A–C7–H7C	109,5	C19–C20–H20	119,1
H7B–C7–H7C	109,5	C18–C21–H21A	109,5
C9–C8–C13	117,9(4)	C18–C21–H21B	109,5
C9–C8–Sn1	123,6(3)	C18–C21–H21C	109,5
C13–C8–Sn1	118,5(3)	H21A–C21–H21B	109,4
C8–C9–H9	120,1	H21A–C21–H21C	109,5
C8–C9–C10	119,9(4)	H21B–C21–H21C	109,4
H9–C9–C10	120	C1–Sn1–C8	115,8(1)
C9–C10–H10	119	C1–Sn1–C15	104,7(1)
C9–C10–C11	121,9(5)	C1–Sn1–C22	107,6(3)
H10–C10–C11	119,1	C1–Sn1–S1	116,9(1)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C10-C11-C12	118,1(4)	C8-Sn1-C15	109,0(1)
C10-C11-C14	121,1(4)	C8-Sn1-C22	108,6(3)
C12-C11-C14	120,8(4)	C8-Sn1-S1	113,6(1)
C11-C12-H12	119,6	C15-Sn1-C22	111,0(3)
C11-C12-C13	120,8(4)	C15-Sn1-S1	93,5(1)
H12-C12-C13	119,6	Sn1-C22-S1	116,1(5)
C8-C13-C12	121,4(4)	Sn1-C22-S2	117,5(5)
C8-C13-H13	119,3	S1-C22-S2	126,3(6)
C12-C13-H13	119,3	C22-S1-Sn1	98,4(3)
C11-C14-H14A	109,5		

Додаток 79. ¹H ЯМР спектр сполуки 2.10



Додаток 80. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки **2.10**

Додаток 81

Результати РСД сполуки **2.10**

Прилад	Bruker kappa APEX-II Quazar
Молекулярна формула	$\text{C}_{59}\text{H}_{51}\text{Sn}_3\text{S}_3$
Молекулярна маса, M_r	1212,25
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å ($\text{MoK}\alpha$)
Сингонія	Триклинна
Просторова група	$P\bar{1}$
a	10,0018(5) Å
b	13,0978(8) Å
c	20,4583(12) Å
α	87,130(3) °
β	87,053(3) °
γ	79,071(3) °

Об'єм елементарної комірки, V	2625,8(3) Å ³
Число молекул в комірці, Z	2
Густина, ρ	1,533 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	1,572 мм ⁻¹
$F(000)$	1206
Розміри кристалу	0,1x0,16x0,08 мм
Вигляд кристалу	Рожева пластинка
Межі кута Θ	2,94–26,37 °
Межі індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-16 \leq k \leq 16$; $-25 \leq l \leq 25$
Зібрані відображення/унікальні	50057/10698
Дані/ступені обмеження/параметри	10698/213/620
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,035
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0547$; $wR = 0,1292$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0967$; $wR = 0,1531$
Дифракційні екстремуми	3,033 та $-1,561 \text{ eÅ}^{-3}$

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **2.10**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Sn1–C1	2,161(6)	C18–C19	1,36(1)	C39–C44	1,38(1)
Sn1–C3	2,149(8)	C19–H19	0,95	C40–H40	0,95
Sn1–C9	2,126(6)	C19–C20	1,38(1)	C40–C41	1,39(1)
Sn1–C15	2,149(6)	C20–H20	0,95	C41–H41	0,95
Sn3–S3	2,426(2)	C21–C22	1,39(1)	C41–C42	1,38(1)
Sn3–C39	2,131(8)	C21–C26	1,39(1)	C42–C43	1,37(2)
Sn3–C46	2,134(6)	C21–Sn2	2,134(7)	C42–C45	1,51(2)
Sn3–C53	2,132(6)	C22–H22	0,95	C43–H43	0,95
S1–C1	1,591(8)	C22–C23	1,41(1)	C43–C44	1,40(1)
S2–C1	1,735(8)	C23–H23	0,95	C44–H44	0,951

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
S2–C2	1,688(7)	C23–C24	1,37(2)	C45–H45A	0,98
S3–C2	1,949(7)	C24–H24	0,95	C45–H45B	0,98
C2–Sn2	2,222(7)	C24–C25	1,33(2)	C45–H45C	0,98
C3–C4	1,38(1)	C25–H25	0,95	C46–C47	1,39(1)
C3–C8	1,39(1)	C25–C26	1,37(1)	C46–C51	1,39(1)
C4–H4	0,95	C26–H26	0,95	C47–H47	0,95
C4–C5	1,36(1)	C27–C28	1,41(1)	C47–C48	1,39(1)
C5–H5	0,95	C27–C32	1,37(1)	C48–H48	0,95
C5–C6	1,37(2)	C27–Sn2	2,133(7)	C48–C49	1,37(1)
C6–H6	0,95	C28–H28	0,95	C49–C50	1,38(1)
C6–C7	1,37(1)	C28–C29	1,37(1)	C49–C52	1,51(1)
C7–H7	0,949	C29–H29	0,95	C50–H50	0,95
C7–C8	1,38(1)	C29–C30	1,38(1)	C50–C51	1,37(1)
C8–H8	0,951	C30–H30	0,95	C51–H51	0,949
C9–C10	1,369(9)	C30–C31	1,33(1)	C52–H52A	0,98
C9–C14	1,382(9)	C31–H31	0,95	C52–H52B	0,98
C10–H10	0,95	C31–C32	1,40(1)	C52–H52C	0,98
C10–C11	1,38(1)	C32–H32	0,948	C53–C54	1,38(1)
C11–H11	0,949	Sn2–C33	2,18(2)	C53–C58	1,38(1)
C11–C12	1,39(1)	C33–C34	1,39(2)	C54–H54	0,95
C12–H12	0,949	C33–C38	1,39(3)	C54–C55	1,40(1)
C12–C13	1,36(1)	C34–H34	0,95	C55–H55	0,949
C13–H13	0,95	C34–C35	1,39(3)	C55–C56	1,35(1)
C13–C14	1,36(1)	C35–H35	0,95	C56–C57	1,37(1)
C14–H14	0,951	C35–C36	1,39(3)	C56–C59	1,54(1)
C15–C16	1,384(9)	C36–H36	0,95	C57–H57	0,95
C15–C20	1,396(9)	C36–C37	1,39(2)	C57–C58	1,39(1)

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C16–H16	0,95	C37–H37	0,95	C58–H58	0,95
C16–C17	1,36(1)	C37–C38	1,39(2)	C59–H59A	0,98
C17–H17	0,95	C38–H38	0,95	C59–H59B	0,98
C17–C18	1,41(1)	C39–C40	1,39(1)	C59–H59C	0,98
C18–H18	0,95				

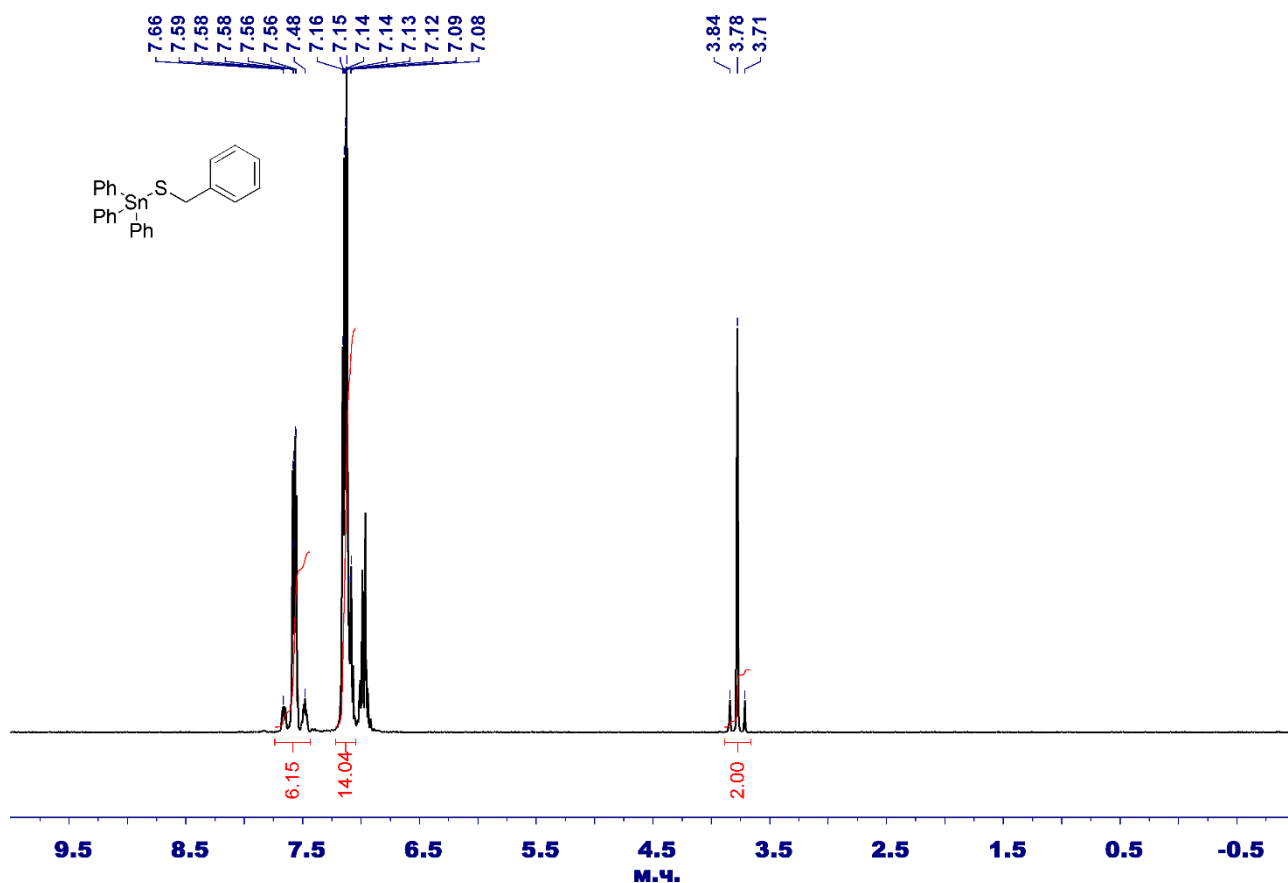
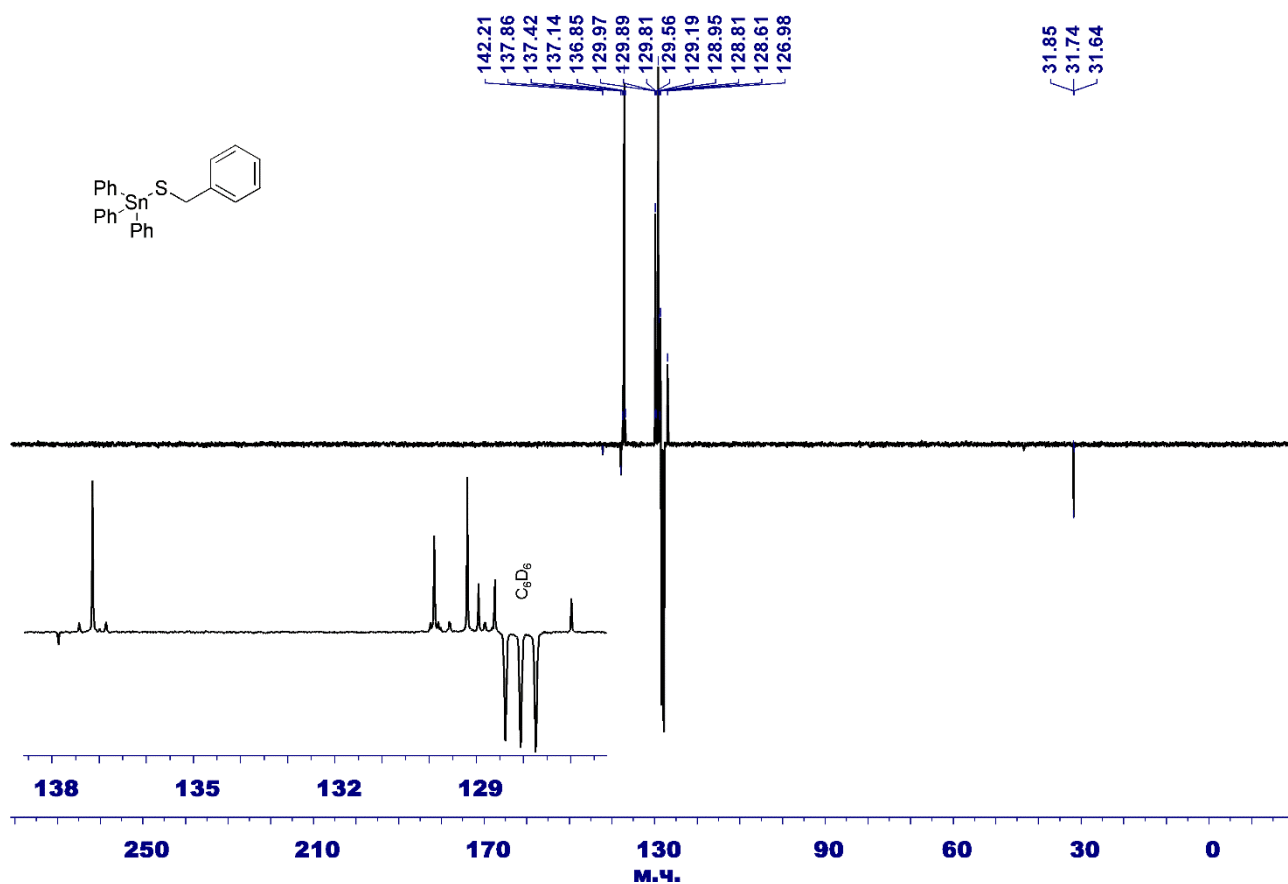
Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **2.10**

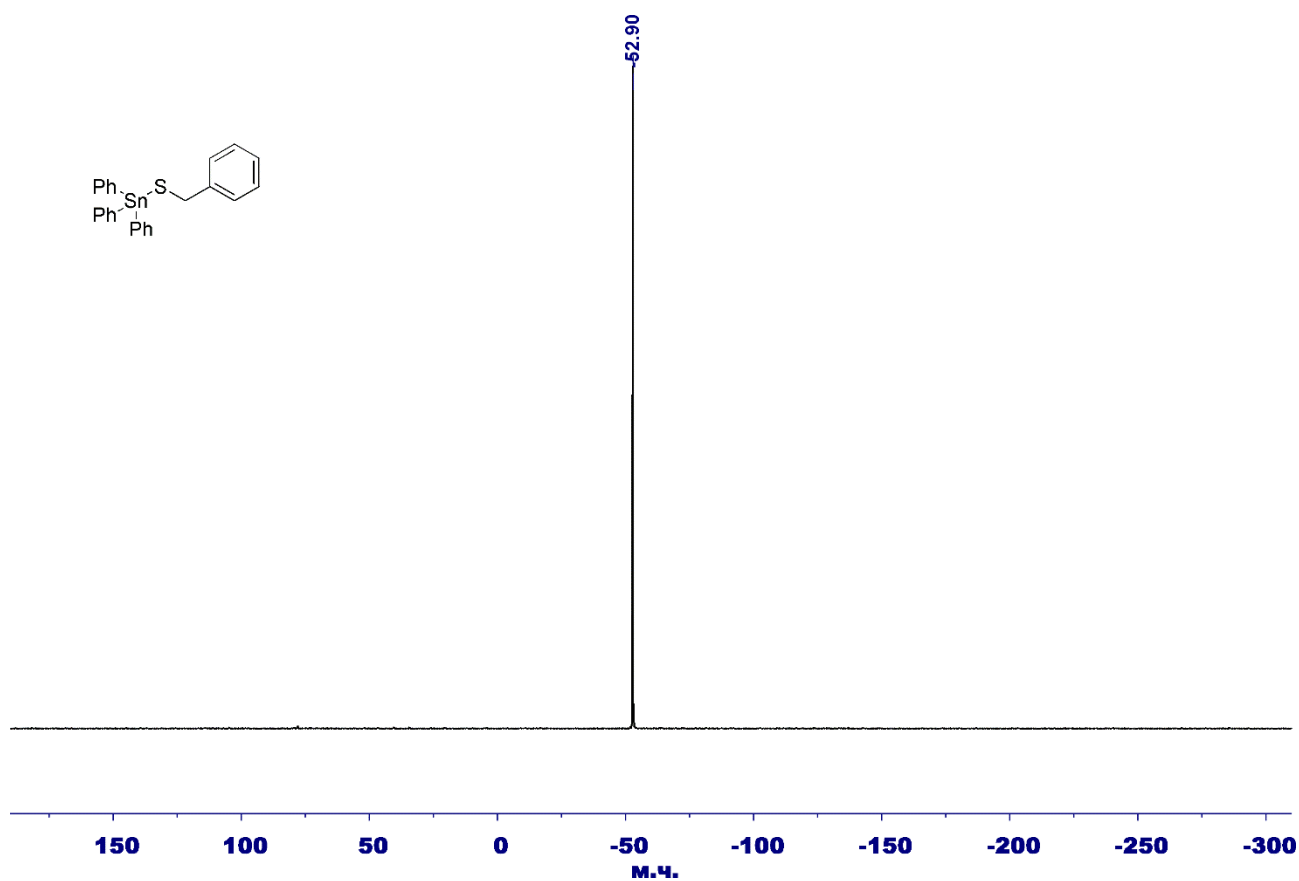
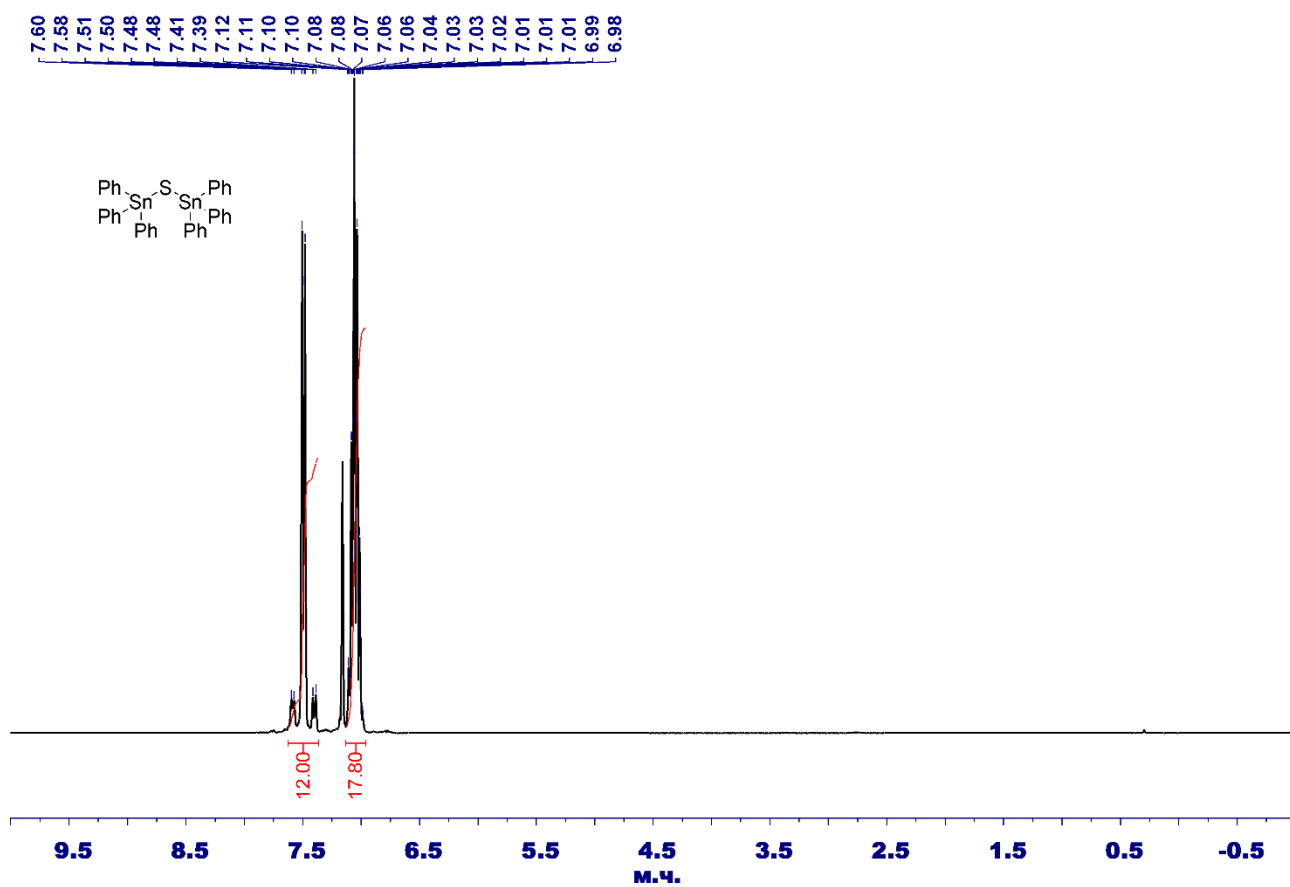
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C1–Sn1–C3	106,6(3)	H30–C30–C31	120
C1–Sn1–C9	108,8(3)	C30–C31–H31	120
C1–Sn1–C15	108,4(2)	C30–C31–C32	120(1)
C3–Sn1–C9	111,4(3)	H31–C31–C32	120
C3–Sn1–C15	109,2(3)	C27–C32–C31	121,8(9)
C9–Sn1–C15	112,2(2)	C27–C32–H32	119,1
S3–Sn3–C39	106,4(2)	C31–C32–H32	119,1
S3–Sn3–C46	105,9(2)	C2–Sn2–C21	113,0(3)
C39–Sn3–C46	109,7(3)	C2–Sn2–C33	97,3(5)
C39–Sn3–C53	110,2(3)	C21–Sn2–C27	115,0(3)
C46–Sn3–C53	113,2(3)	C21–Sn2–C33	105,6(5)
C1–S2–C2	107,6(4)	C27–Sn2–C33	106,0(5)
Sn3–S3–C2	98,2(2)	Sn2–C33–C34	122(1)
Sn1–C1–S1	120,8(4)	Sn2–C33–C38	118(1)
Sn1–C1–S2	112,8(4)	C34–C33–C38	120(2)
S1–C1–S2	126,4(4)	C33–C34–H34	120
S2–C2–S3	113,5(4)	C33–C34–C35	120(2)
S2–C2–Sn2	120,1(4)	H34–C34–C35	120

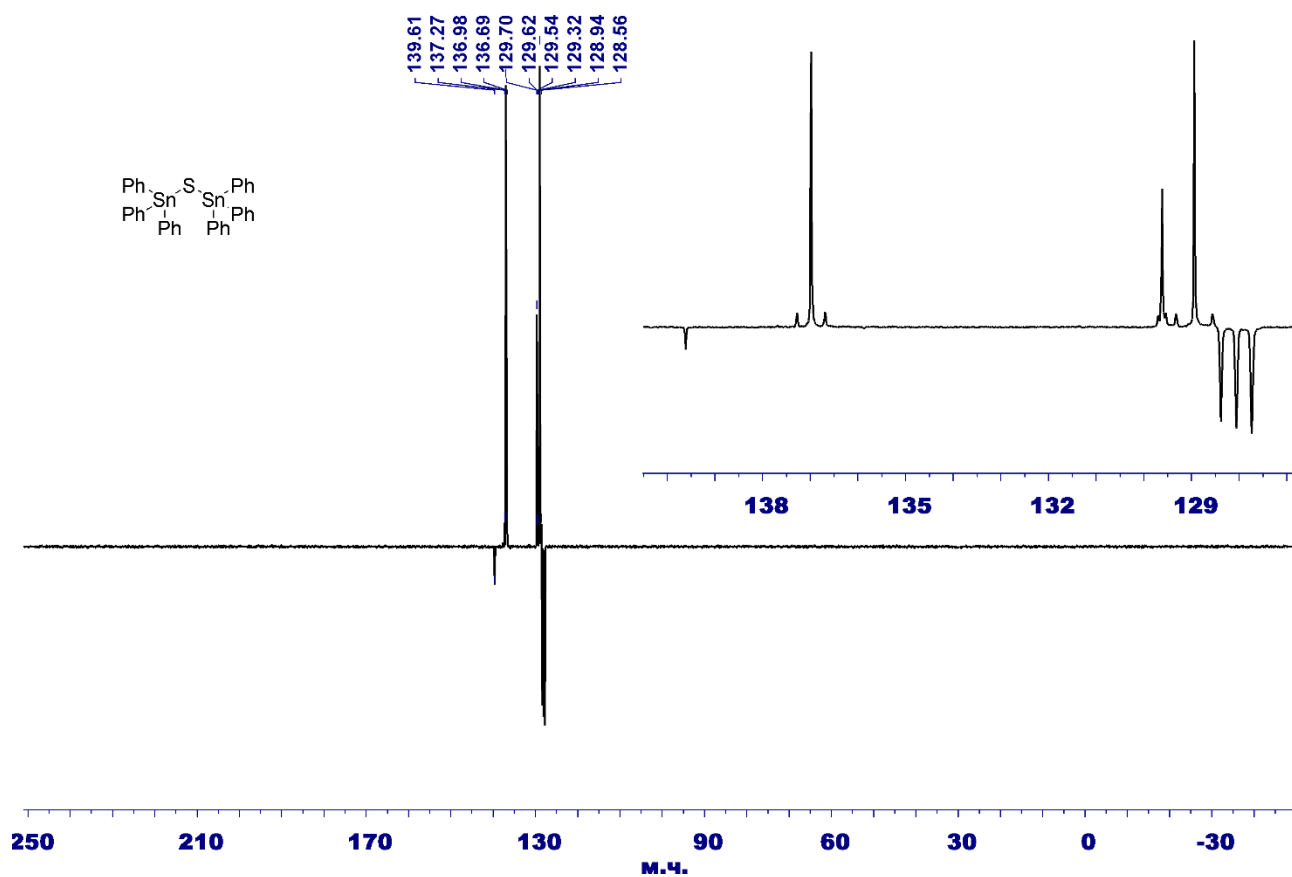
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
S3–C2–Sn2	105,8(3)	C34–C35–H35	120
Sn1–C3–C4	119,2(5)	C34–C35–C36	120(2)
Sn1–C3–C8	122,5(5)	H35–C35–C36	120
C4–C3–C8	118,1(7)	C35–C36–H36	120
C3–C4–H4	119,5	C35–C36–C37	120(2)
C3–C4–C5	121,0(8)	H36–C36–C37	120
H4–C4–C5	119,5	C36–C37–H37	120
C4–C5–H5	119,8	C36–C37–C38	120(2)
C4–C5–C6	120,3(9)	H37–C37–C38	120
H5–C5–C6	120	C33–C38–C37	120(2)
C5–C6–H6	120	C33–C38–H38	120
C5–C6–C7	120,5(9)	C37–C38–H38	120
H6–C6–C7	120	Sn3–C39–C40	120,6(6)
C6–C7–H7	120,4	Sn3–C39–C44	121,6(6)
C6–C7–C8	119,1(9)	C40–C39–C44	117,7(7)
H7–C7–C8	120,5	C39–C40–H40	119,7
C3–C8–C7	121,0(8)	C39–C40–C41	120,6(8)
C3–C8–H8	119,5	H40–C40–C41	119,7
S3–Sn3–C53	111,1(2)	C2–Sn2–C27	117,3(3)
C7–C8–H8	119,5	C40–C41–H41	119
Sn1–C9–C10	121,2(5)	C40–C41–C42	121(1)
Sn1–C9–C14	121,4(5)	H41–C41–C42	119
C10–C9–C14	117,4(6)	C41–C42–C43	118(1)
C9–C10–H10	119,2	C41–C42–C45	121(1)
C9–C10–C11	121,7(7)	C43–C42–C45	121(1)
H10–C10–C11	119,1	C42–C43–H43	119,9
C10–C11–H11	120,6	C42–C43–C44	120,3(9)
C10–C11–C12	118,9(7)	H43–C43–C44	119,8

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H11–C11–C12	120,5	C39–C44–C43	121,6(8)
C11–C12–H12	120,1	C39–C44–H44	119,1
C11–C12–C13	120,0(7)	C43–C44–H44	119,3
H12–C12–C13	120	C42–C45–H45A	109
C12–C13–H13	120,1	C42–C45–H45B	109
C12–C13–C14	119,9(8)	C42–C45–H45C	109
H13–C13–C14	120	H45A–C45–H45B	110
C9–C14–C13	122,2(7)	H45A–C45–H45C	109
C9–C14–H14	118,9	H45B–C45–H45C	109
C13–C14–H14	119	Sn3–C46–C47	123,1(5)
Sn1–C15–C16	119,3(5)	Sn3–C46–C51	119,3(5)
Sn1–C15–C20	121,3(5)	C47–C46–C51	117,6(7)
C16–C15–C20	119,4(6)	C46–C47–H47	119,8
C15–C16–H16	119,4	C46–C47–C48	120,3(7)
C15–C16–C17	121,0(6)	H47–C47–C48	119,8
H16–C16–C17	119,5	C47–C48–H48	119,5
C16–C17–H17	120	C47–C48–C49	121,0(8)
C16–C17–C18	119,9(7)	H48–C48–C49	119,5
H17–C17–C18	120,1	C48–C49–C50	119,1(7)
C17–C18–H18	120,3	C48–C49–C52	122,3(7)
C17–C18–C19	119,3(7)	C50–C49–C52	118,6(7)
H18–C18–C19	120,4	C49–C50–H50	119,8
C18–C19–H19	119,4	C49–C50–C51	120,4(7)
C18–C19–C20	121,2(7)	H50–C50–C51	119,8
H19–C19–C20	119,4	C46–C51–C50	121,6(7)
C15–C20–C19	119,3(6)	C46–C51–H51	119,2
C15–C20–H20	120,3	C50–C51–H51	119,2
C19–C20–H20	120,4	C49–C52–H52A	109,5

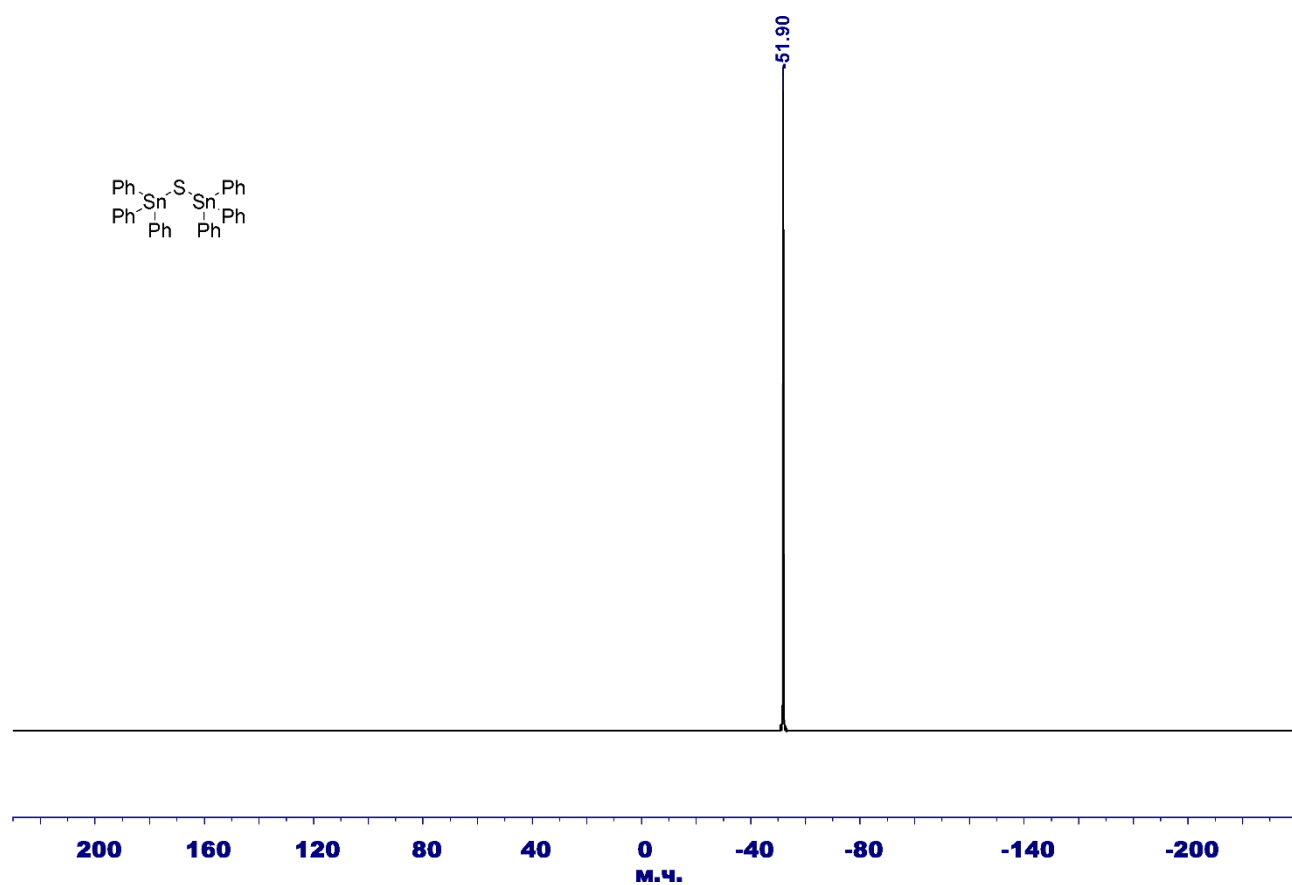
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C22–C21–C26	117,3(7)	C49–C52–H52B	109,5
C22–C21–Sn2	122,2(6)	C49–C52–H52C	109,5
C26–C21–Sn2	120,5(6)	H52A–C52–H52B	109
C21–C22–H22	120,3	H52A–C52–H52C	109
C21–C22–C23	119,4(8)	H52B–C52–H52C	109
H22–C22–C23	120,3	Sn3–C53–C54	123,7(5)
C22–C23–H23	119,7	Sn3–C53–C58	118,7(5)
C22–C23–C24	120,7(9)	C54–C53–C58	117,6(7)
H23–C23–C24	120	C53–C54–H54	120,1
C23–C24–H24	120	C53–C54–C55	119,7(7)
C23–C24–C25	120(1)	H54–C54–C55	120,2
H24–C24–C25	120	C54–C55–H55	119,1
C24–C25–H25	119	C54–C55–C56	121,6(8)
C24–C25–C26	121,1(9)	H55–C55–C56	119,3
H25–C25–C26	119,5	C55–C56–C57	119,6(8)
C21–C26–C25	121,6(8)	C55–C56–C59	120,8(8)
C21–C26–H26	119,2	C57–C56–C59	119,5(8)
C25–C26–H26	119,3	C56–C57–H57	120,4
C28–C27–C32	116,9(7)	C56–C57–C58	119,3(8)
C28–C27–Sn2	124,7(6)	H57–C57–C58	120,4
C32–C27–Sn2	118,3(6)	C53–C58–C57	122,1(7)
C27–C28–H28	119,6	C53–C58–H58	118,9
C27–C28–C29	120,8(8)	C57–C58–H58	119
H28–C28–C29	119,6	C56–C59–H59A	109
C28–C29–H29	119,9	C56–C59–H59B	109
C28–C29–C30	120,2(9)	C56–C59–H59C	110
H29–C29–C30	119,9	H59A–C59–H59B	109
C29–C30–H30	120	H59A–C59–H59C	110
C29–C30–C31	120(1)	H59B–C59–H59C	110

Додаток 84. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.13Додаток 85. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.13

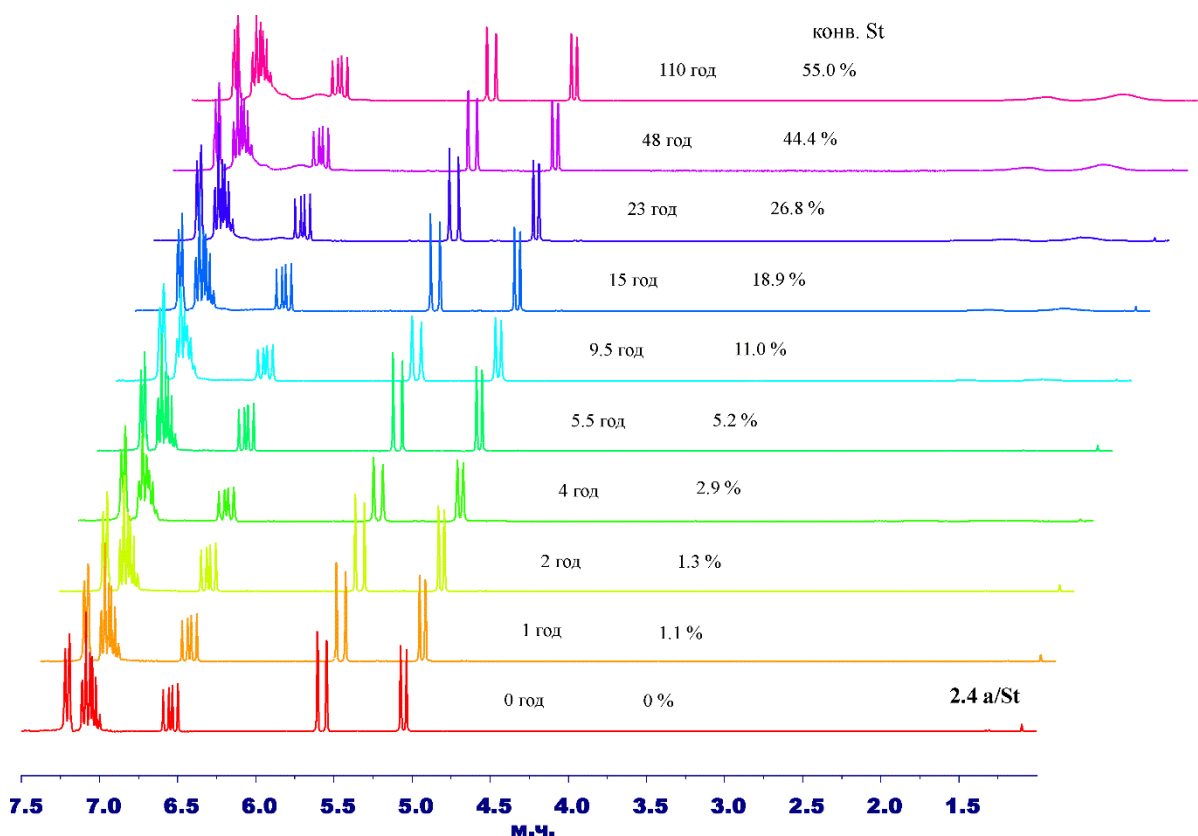
Додаток 86. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.13Додаток 87. ^1H ЯМР спектр сполуки 2.14



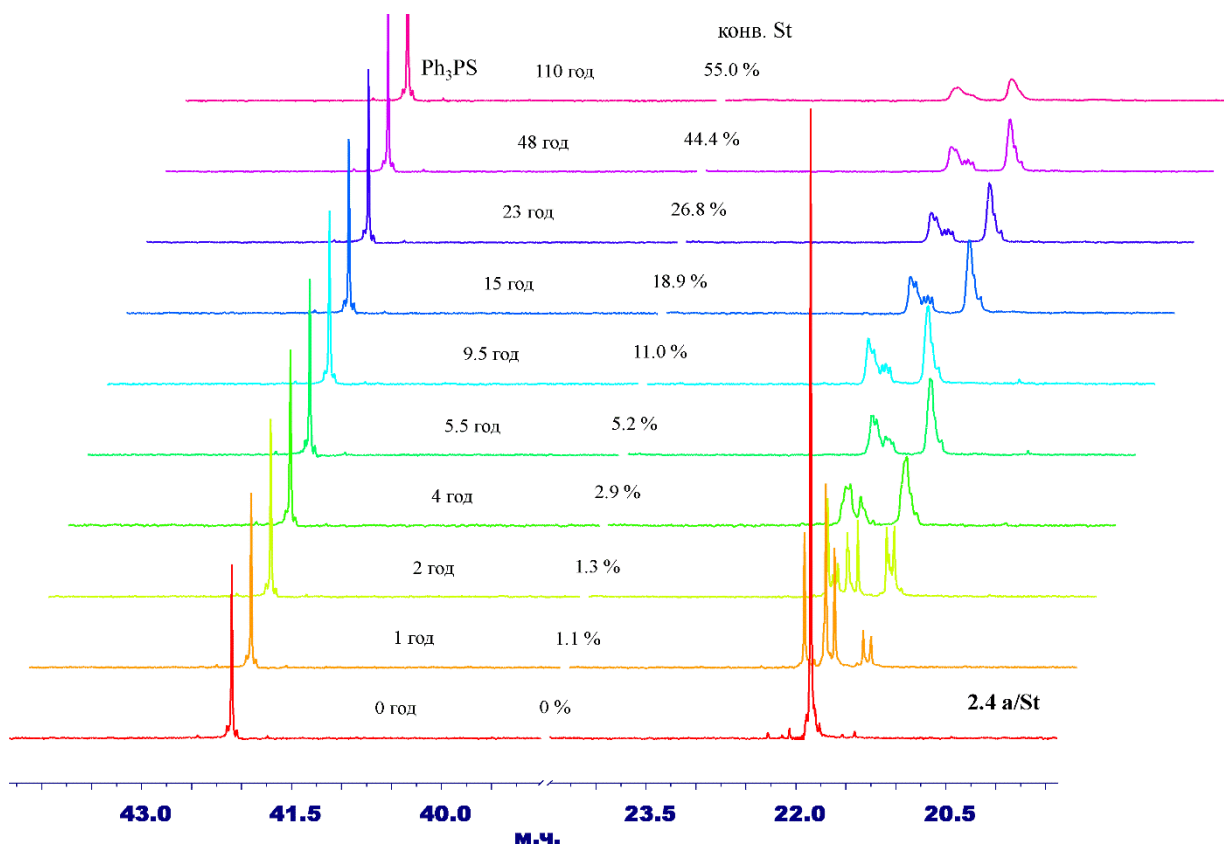
Додаток 88. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.14



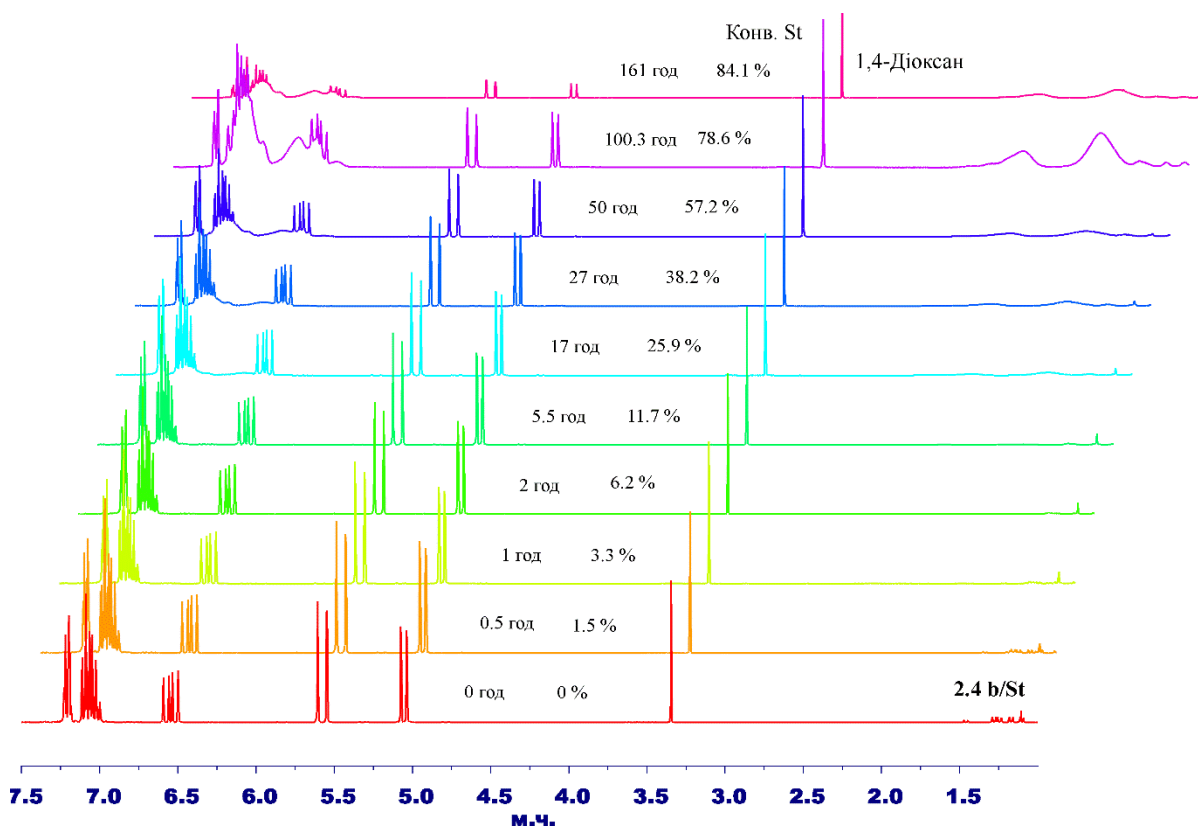
Додаток 89. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 2.14



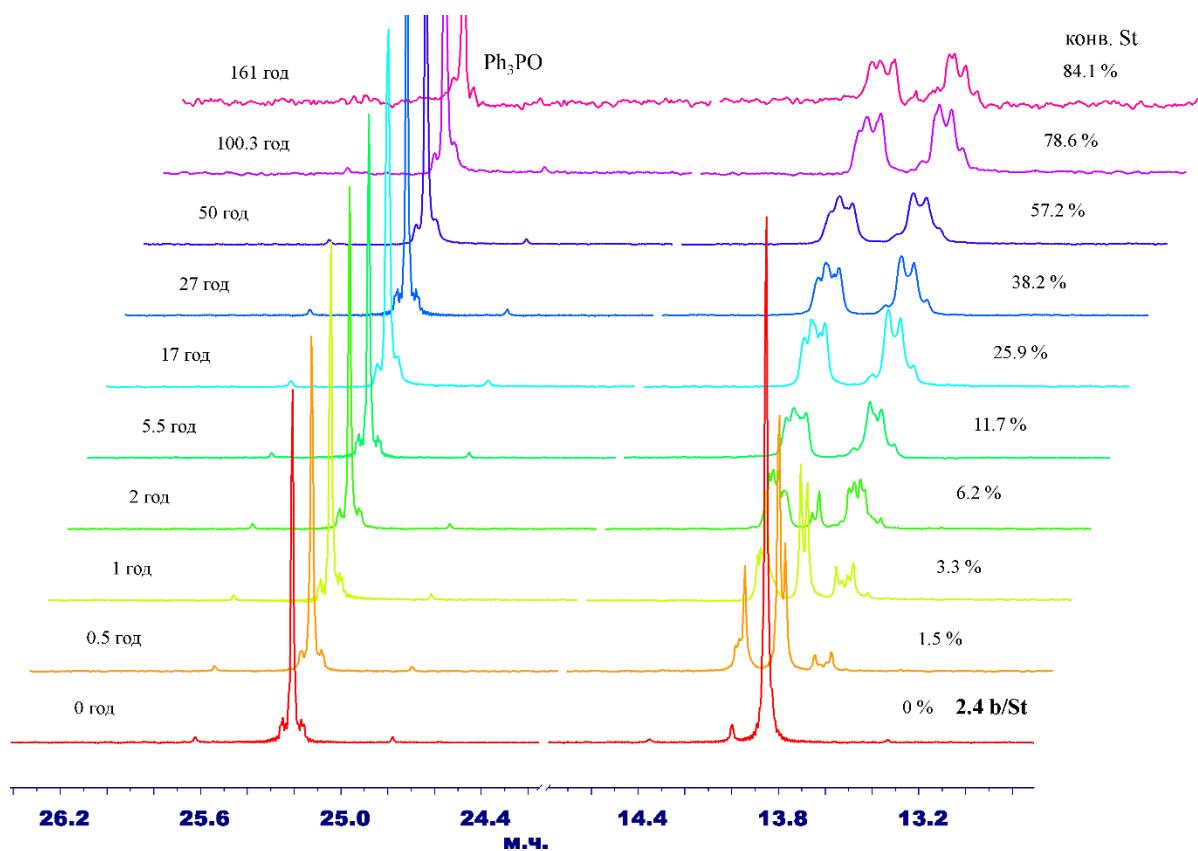
Додаток 90. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 а**



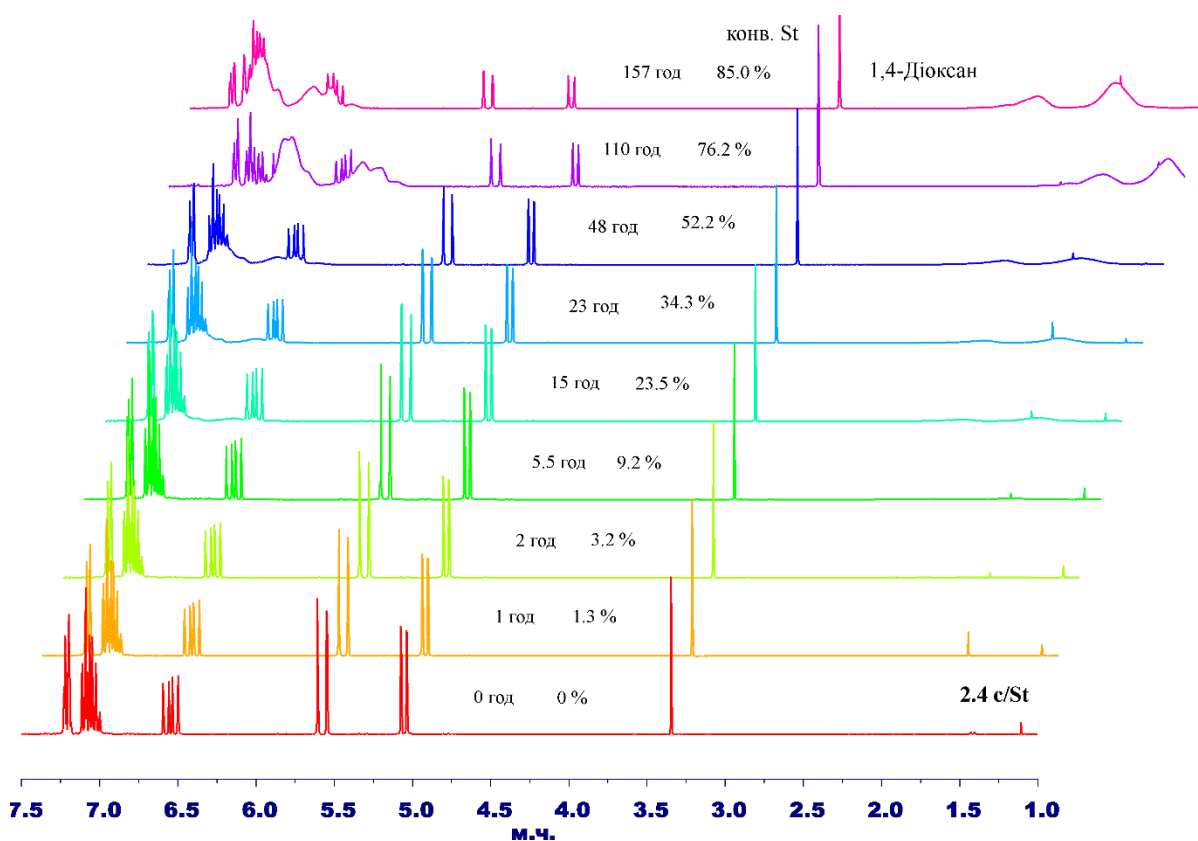
Додаток 91. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 а**



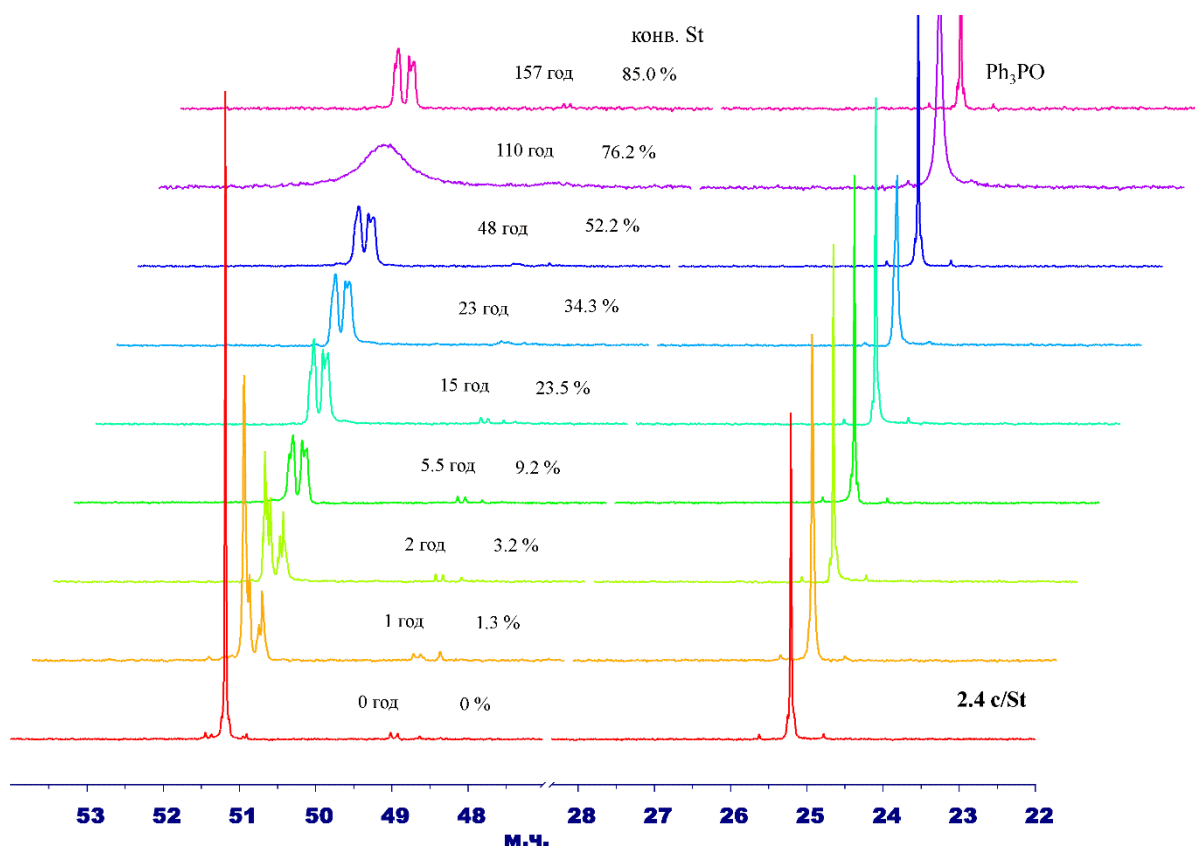
Додаток 92. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 b**



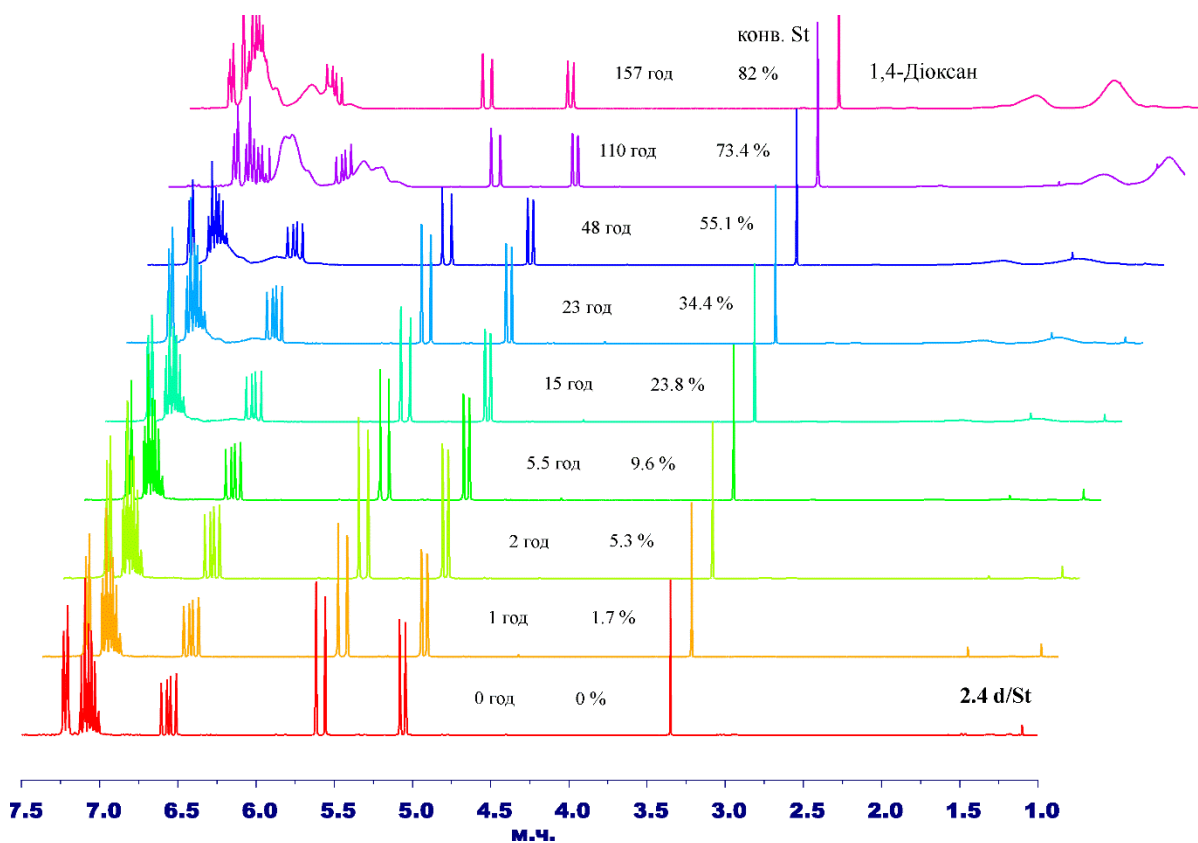
Додаток 93. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 b**



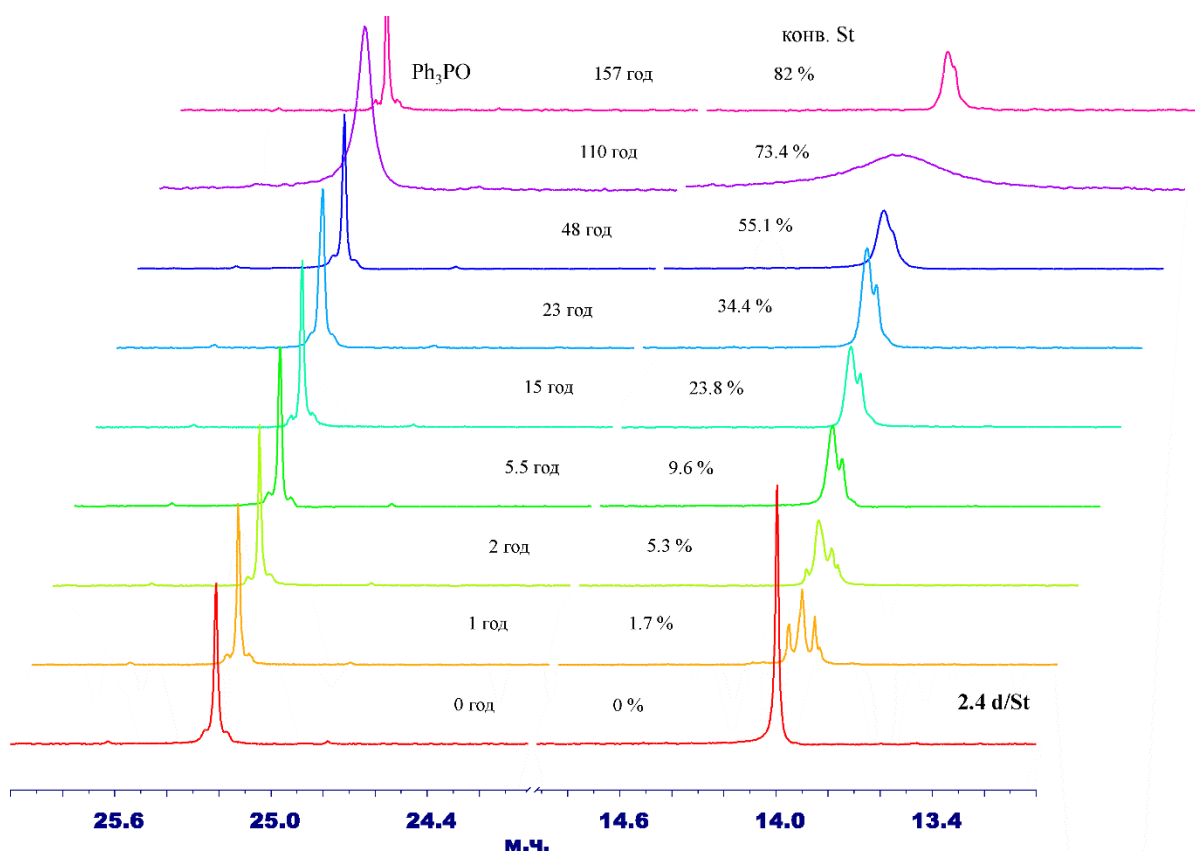
Додаток 94. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 c**



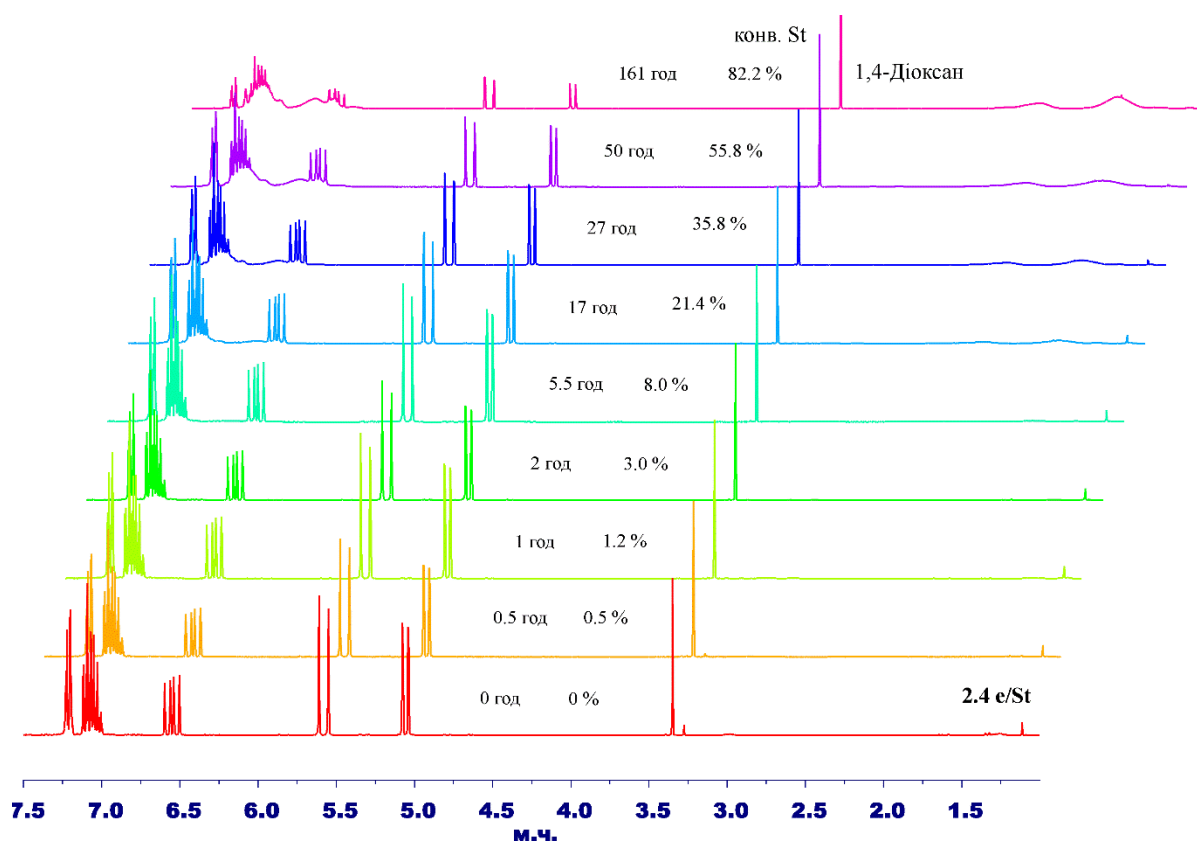
Додаток 95. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 c**



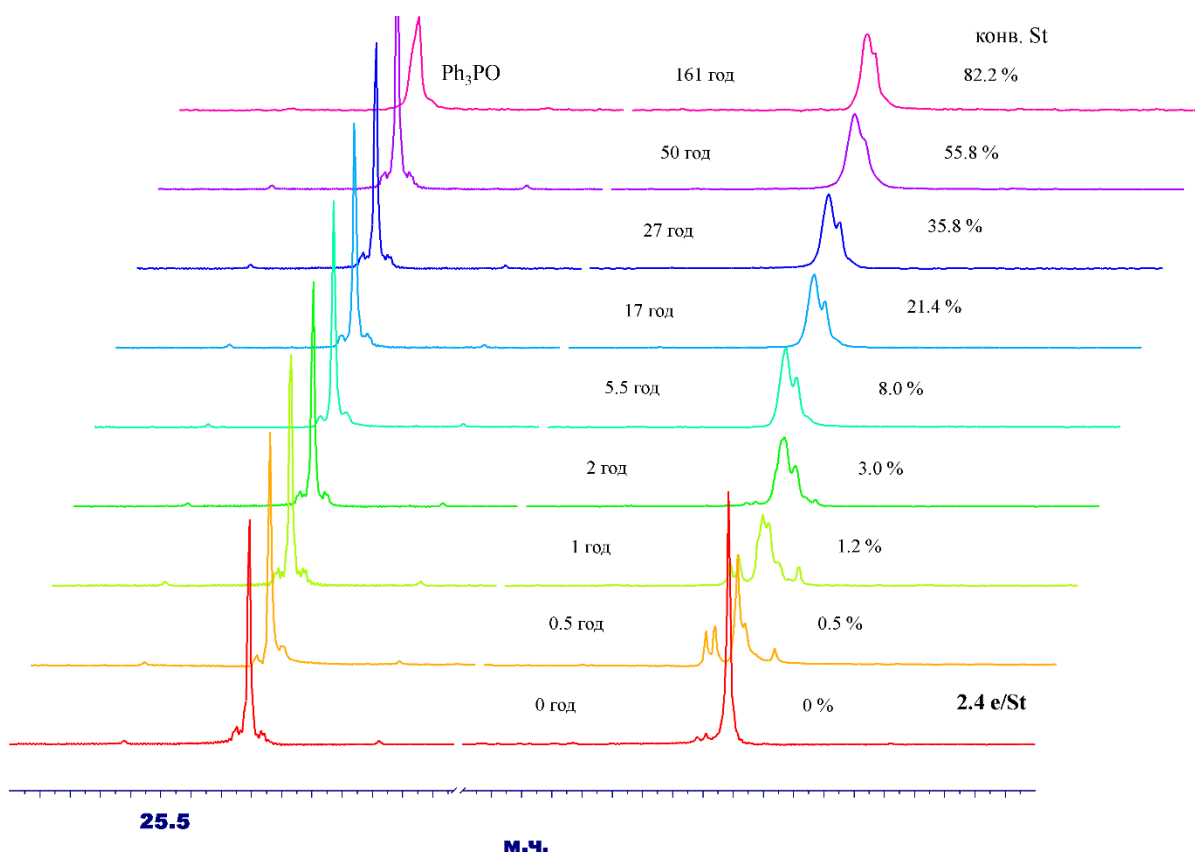
Додаток 96. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 d**



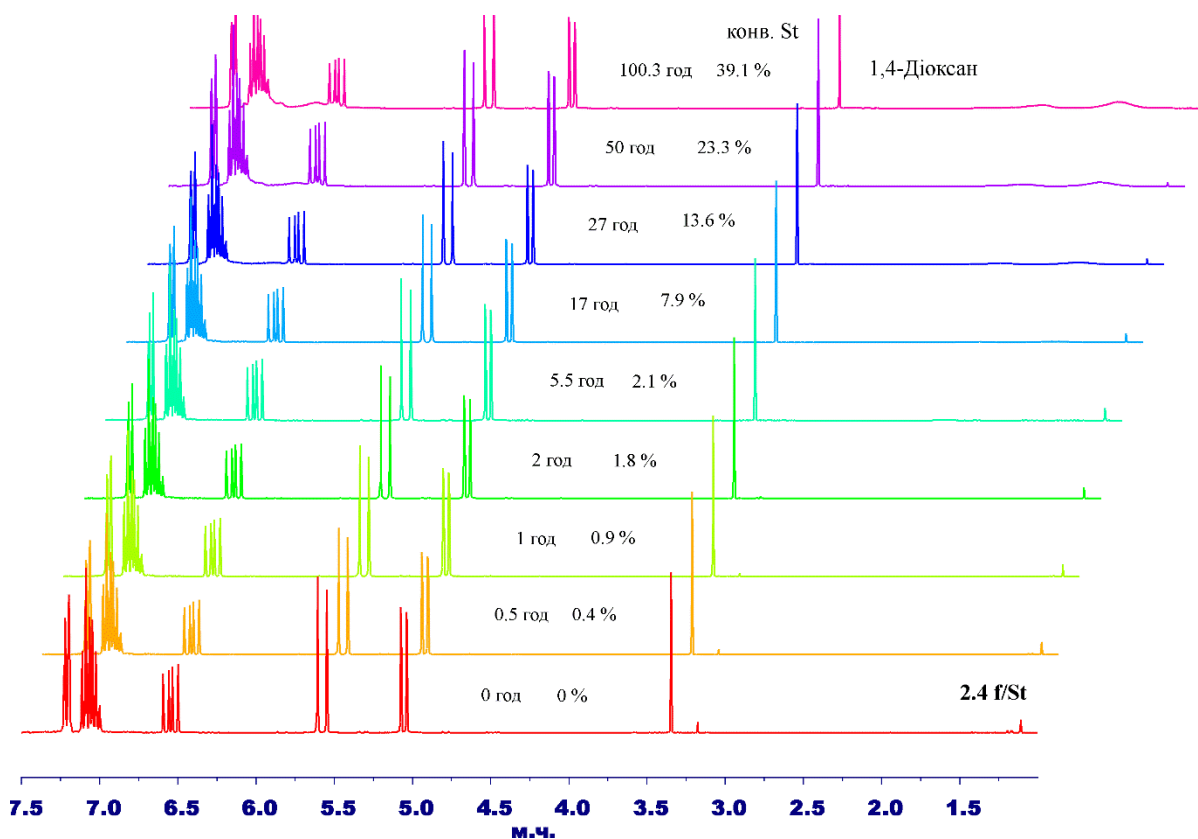
Додаток 97. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 d**



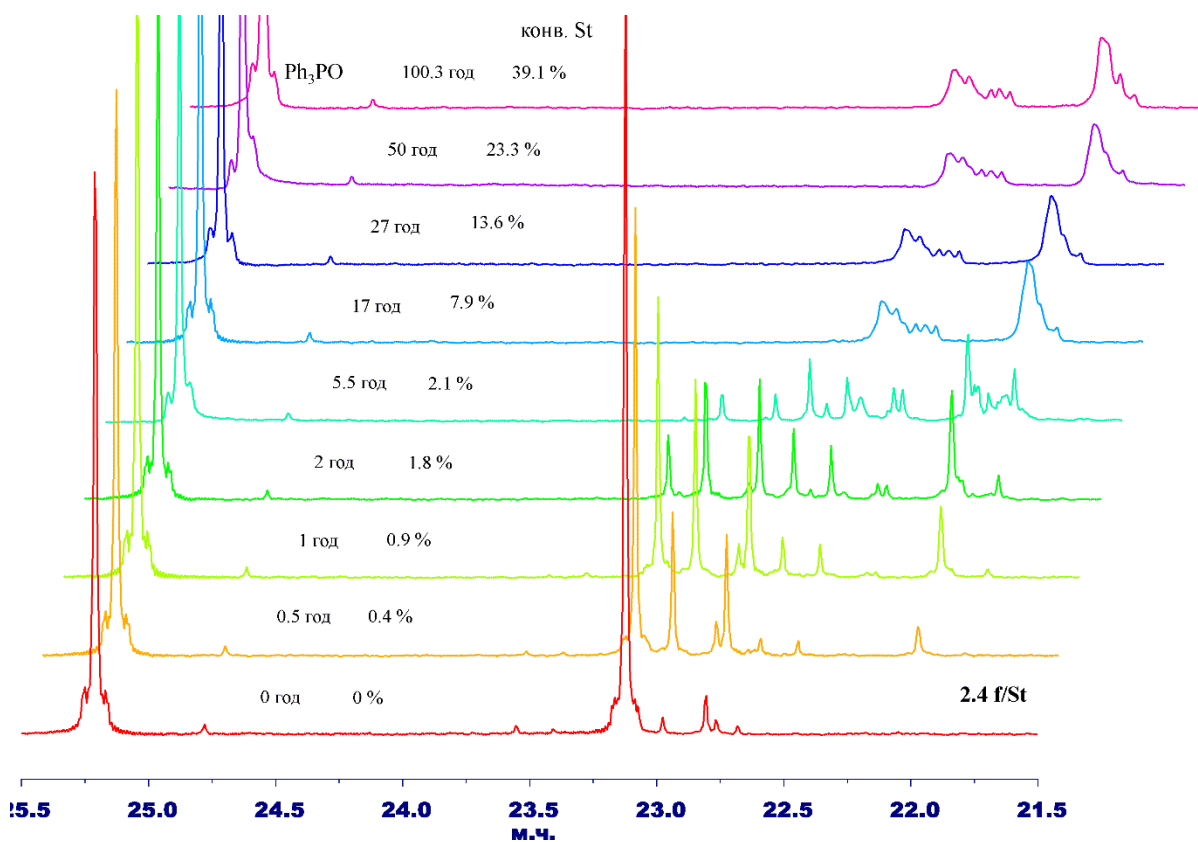
Додаток 98. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 e**



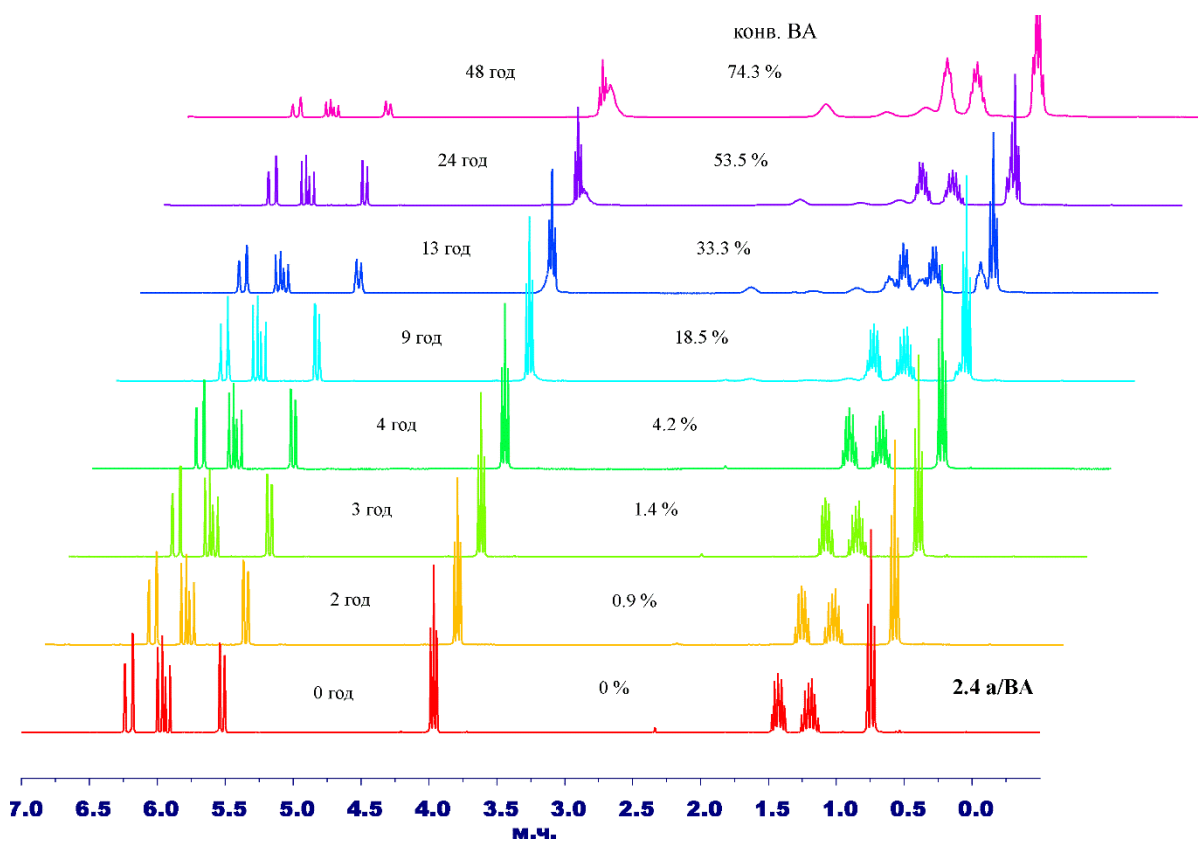
Додаток 99. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 e**



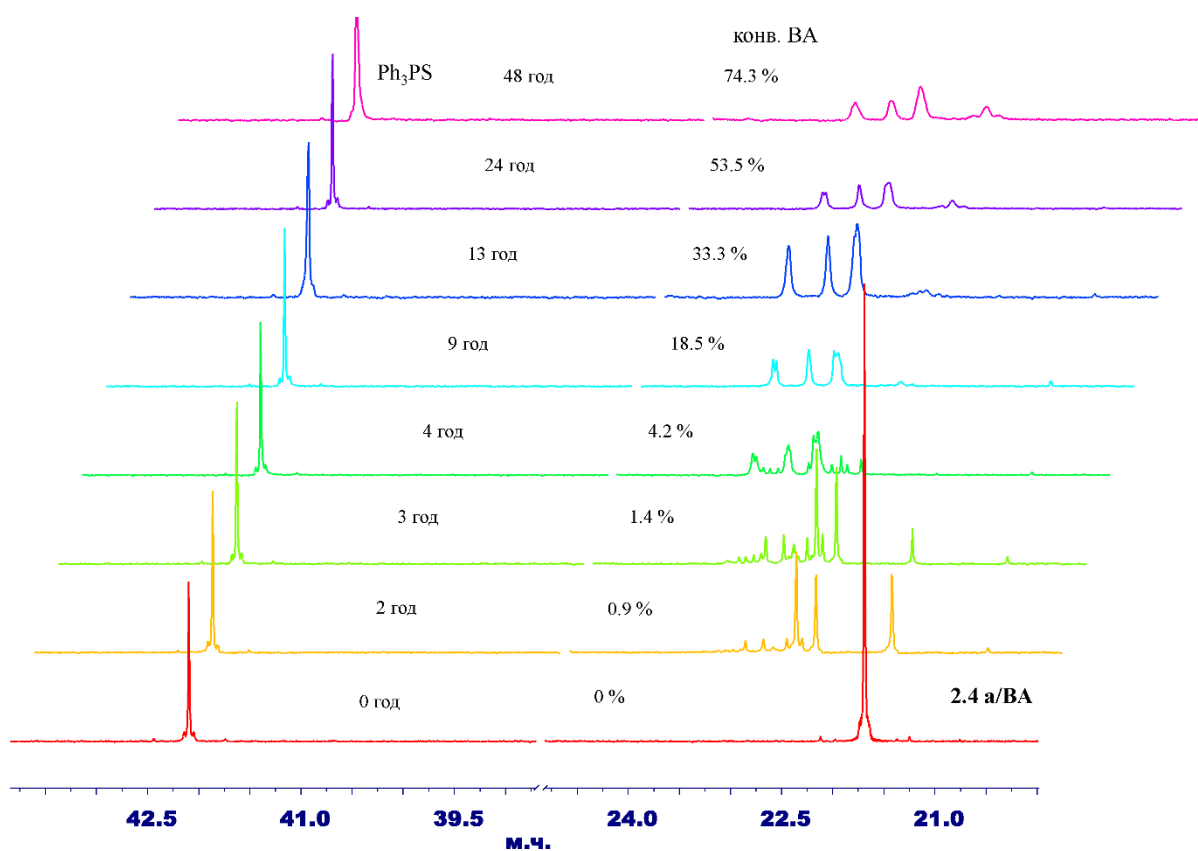
Додаток 100. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 f**



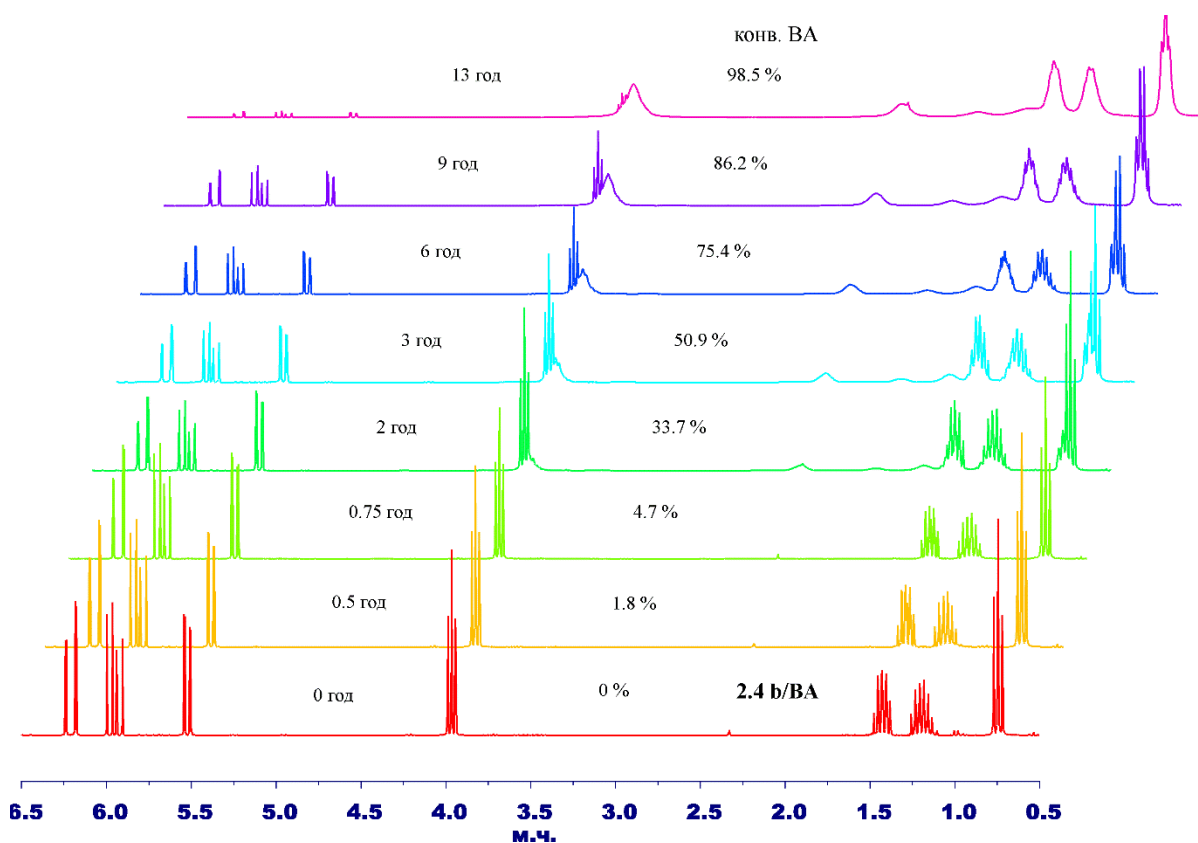
Додаток 101. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.4 f**



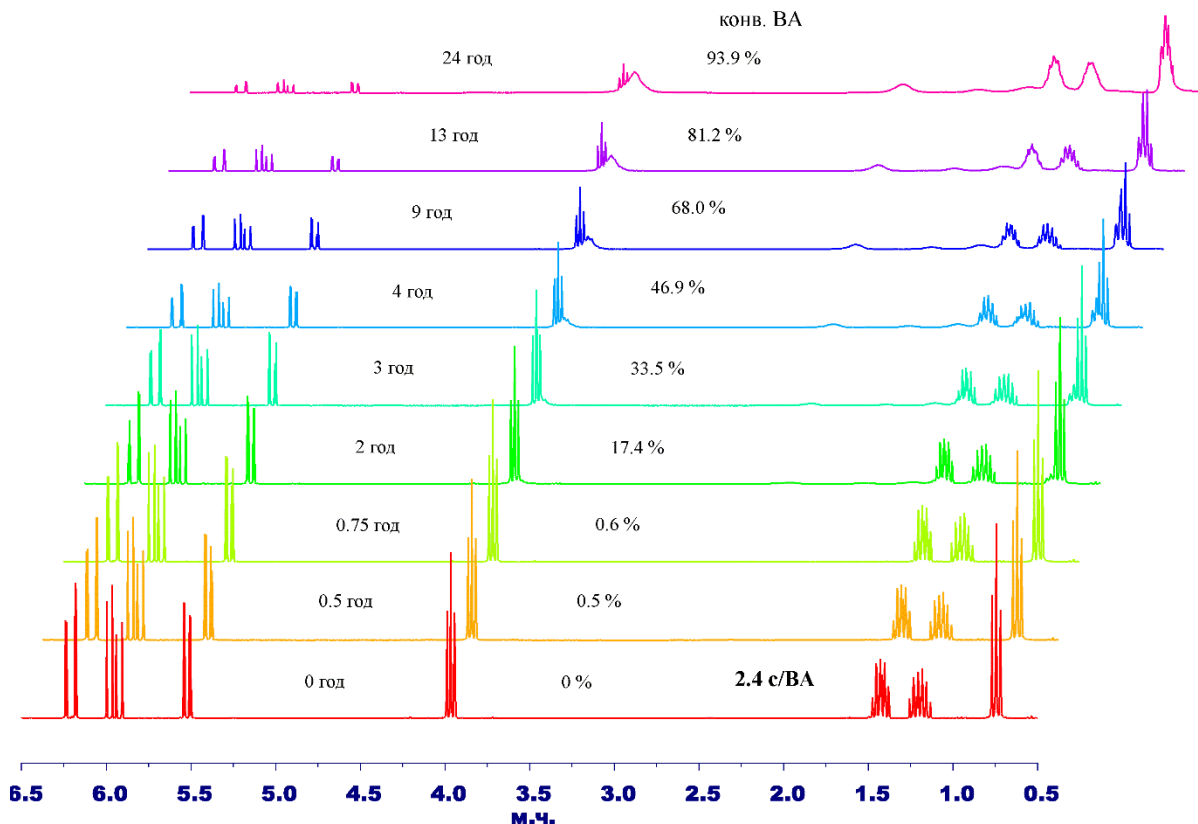
Додаток 102. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 а**



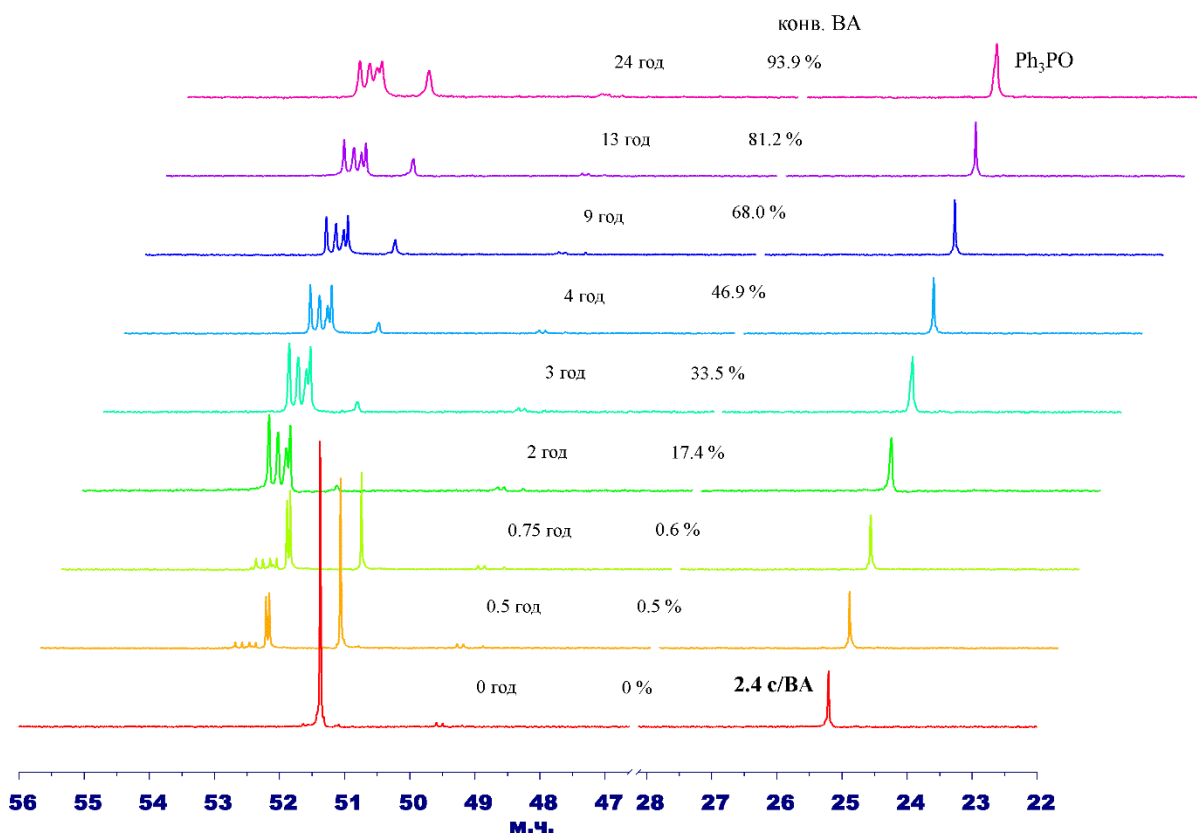
Додаток 103. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 а**



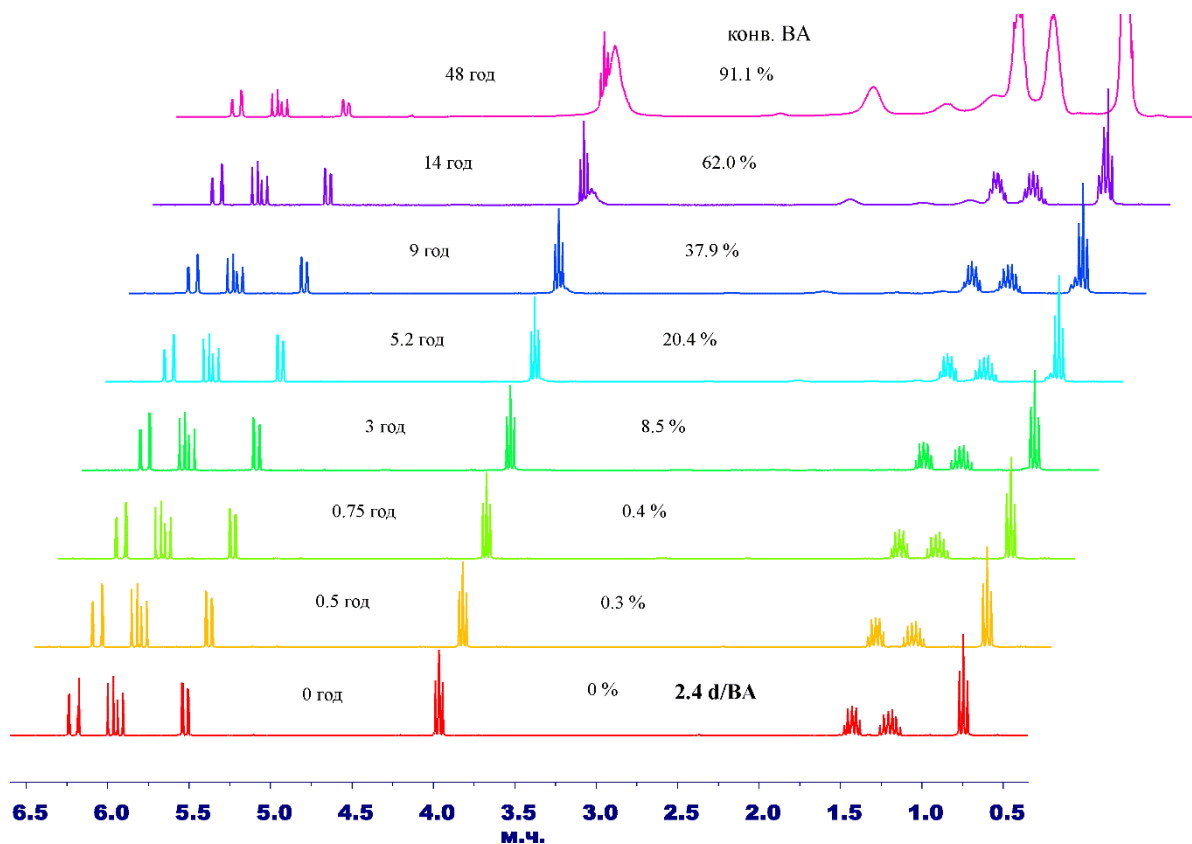
Додаток 104. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 б**



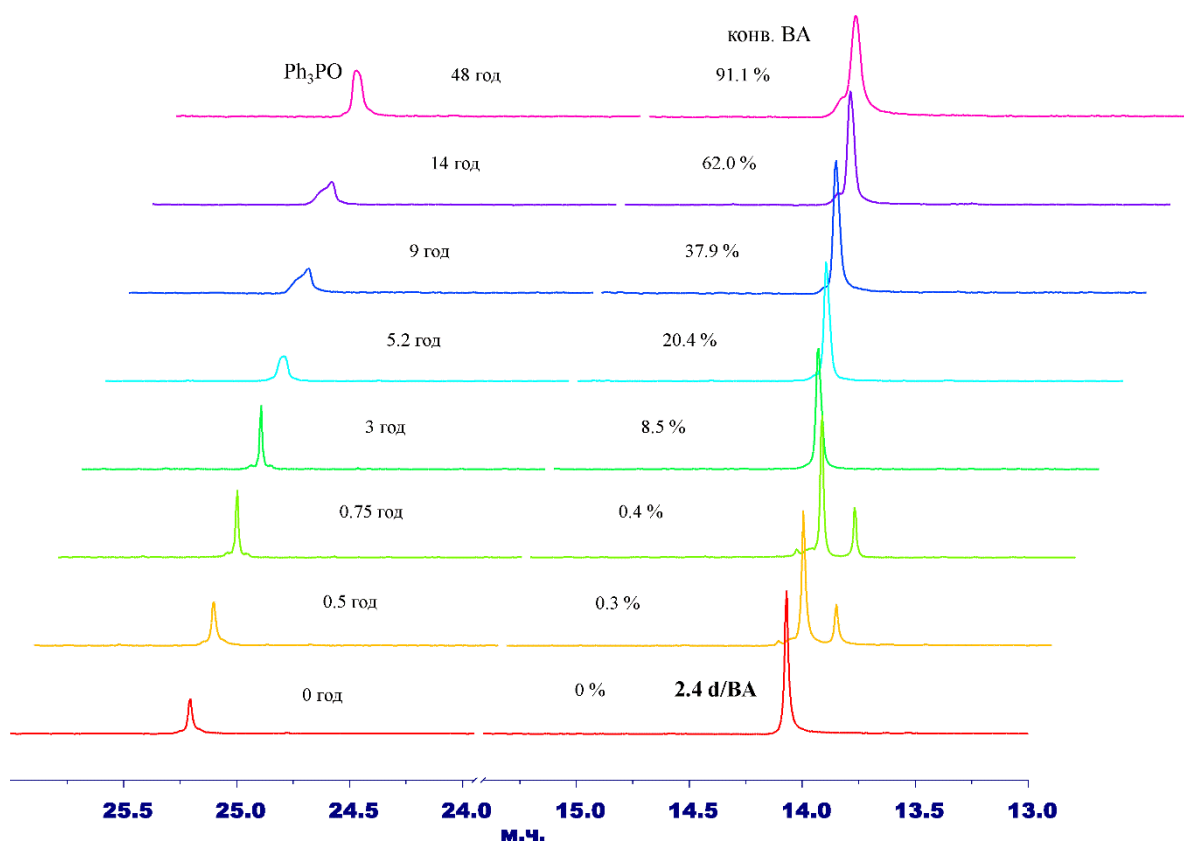
Додаток 105. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 в**



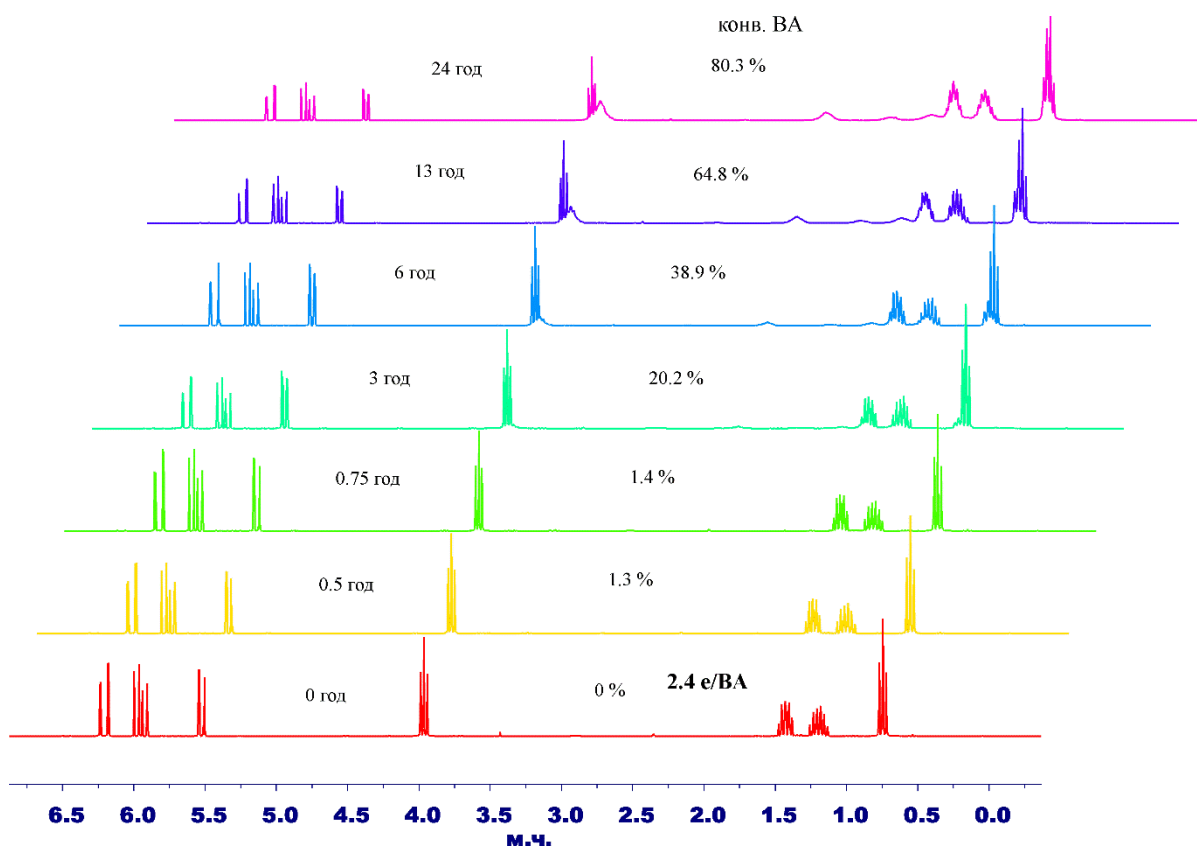
Додаток 106. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 c**



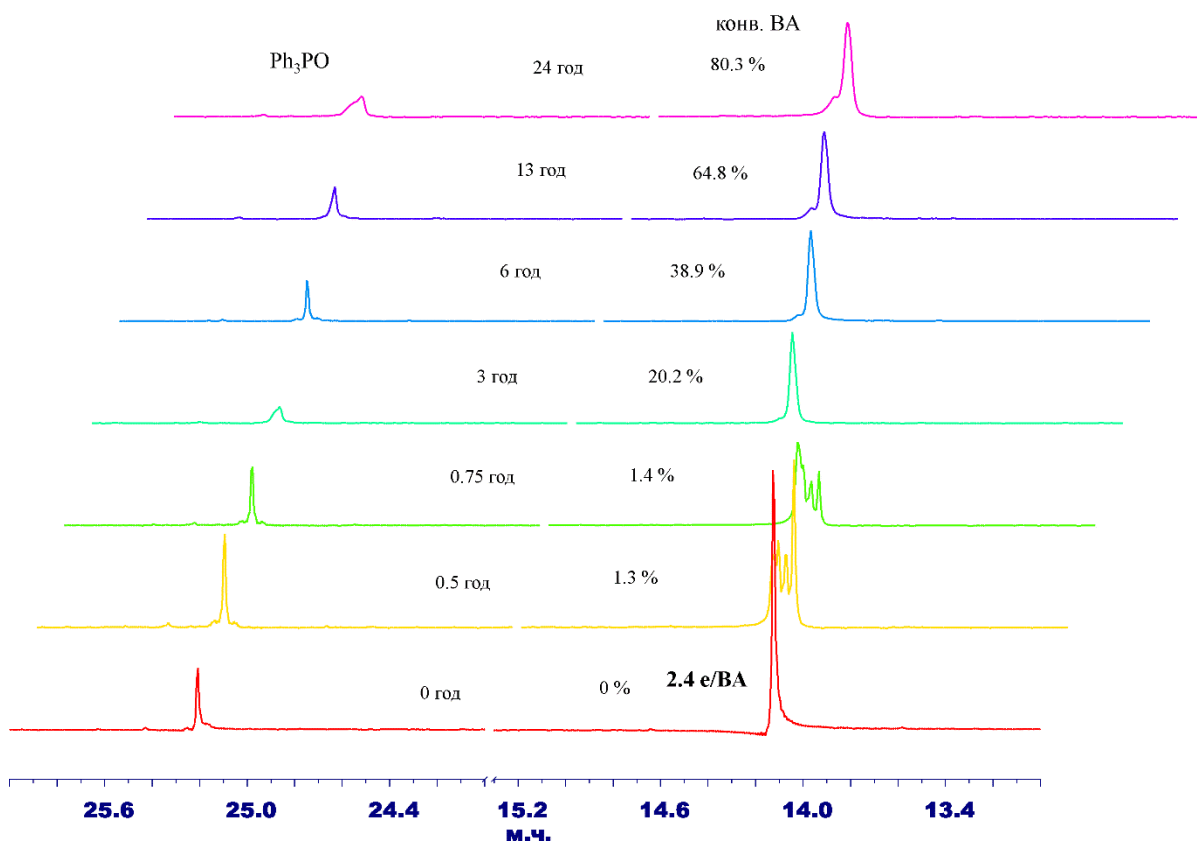
Додаток 107. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 d**



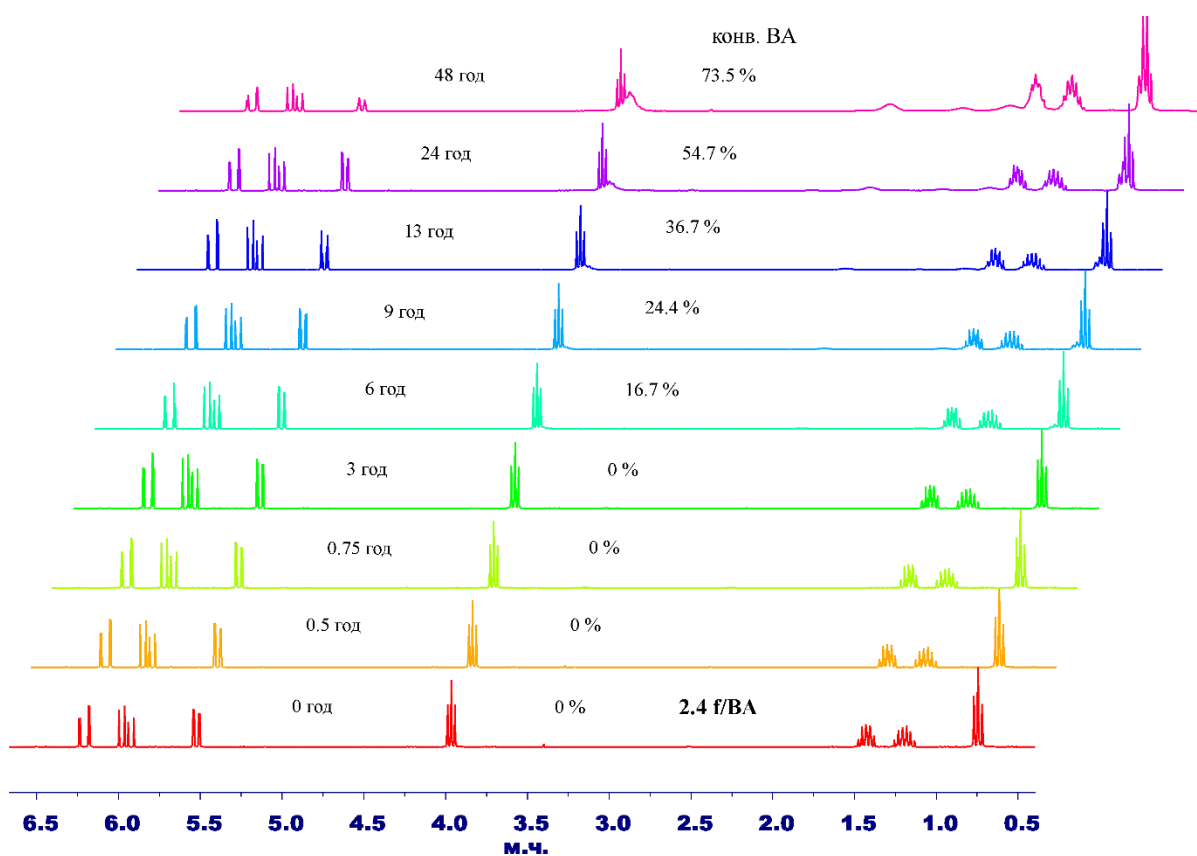
Додаток 108. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 d**



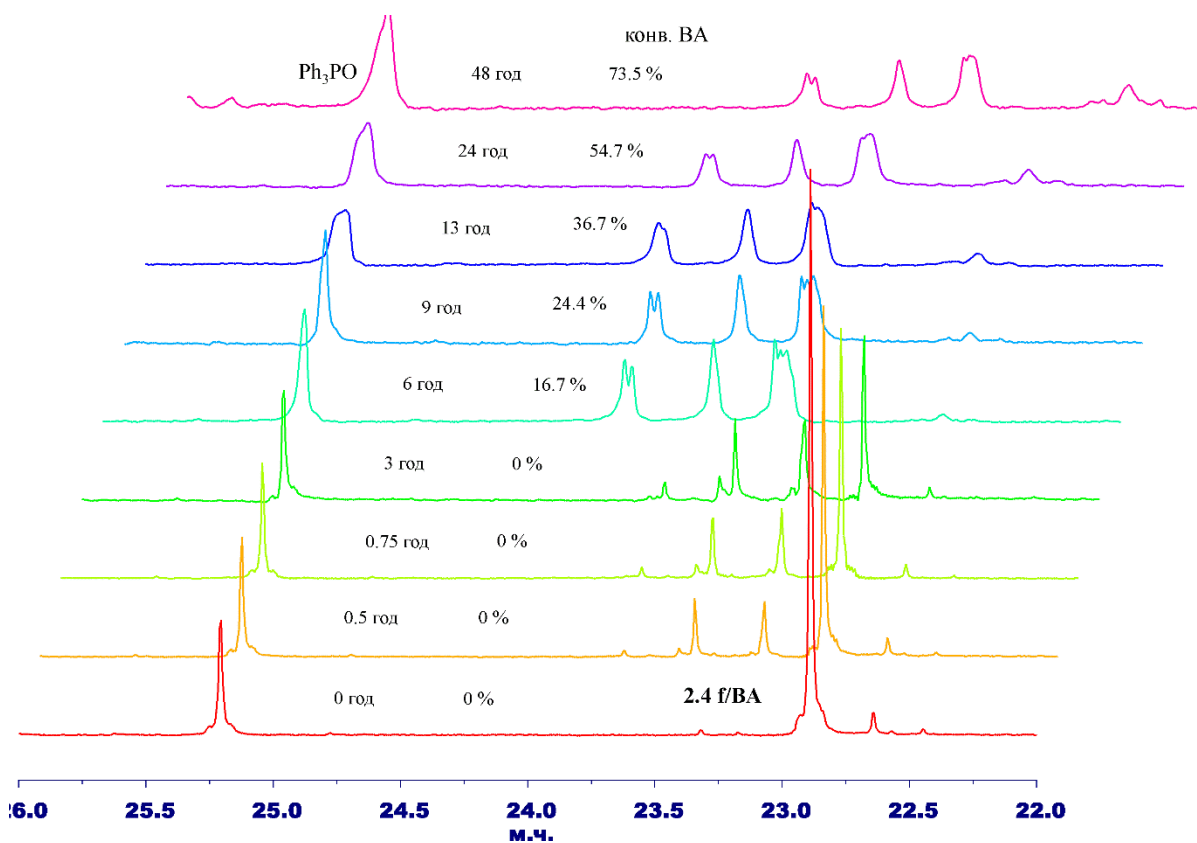
Додаток 109. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 e**



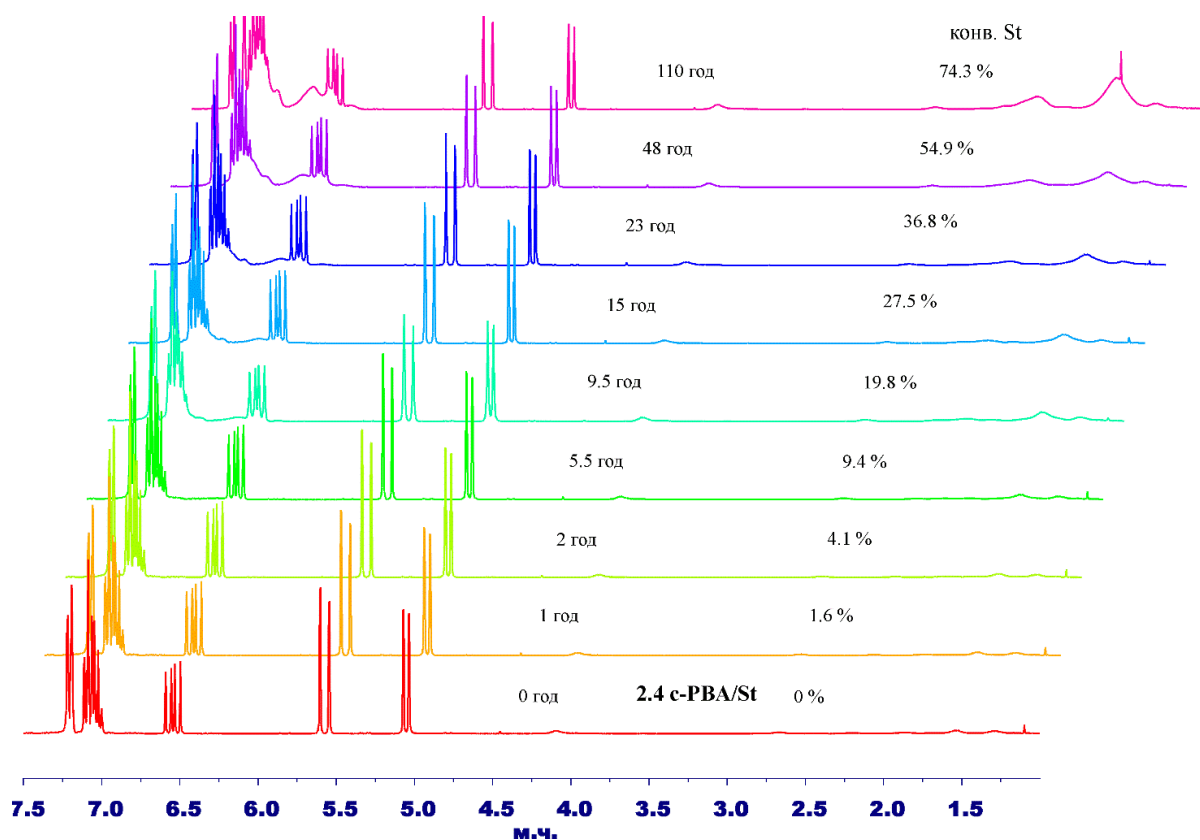
Додаток 110. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 e**



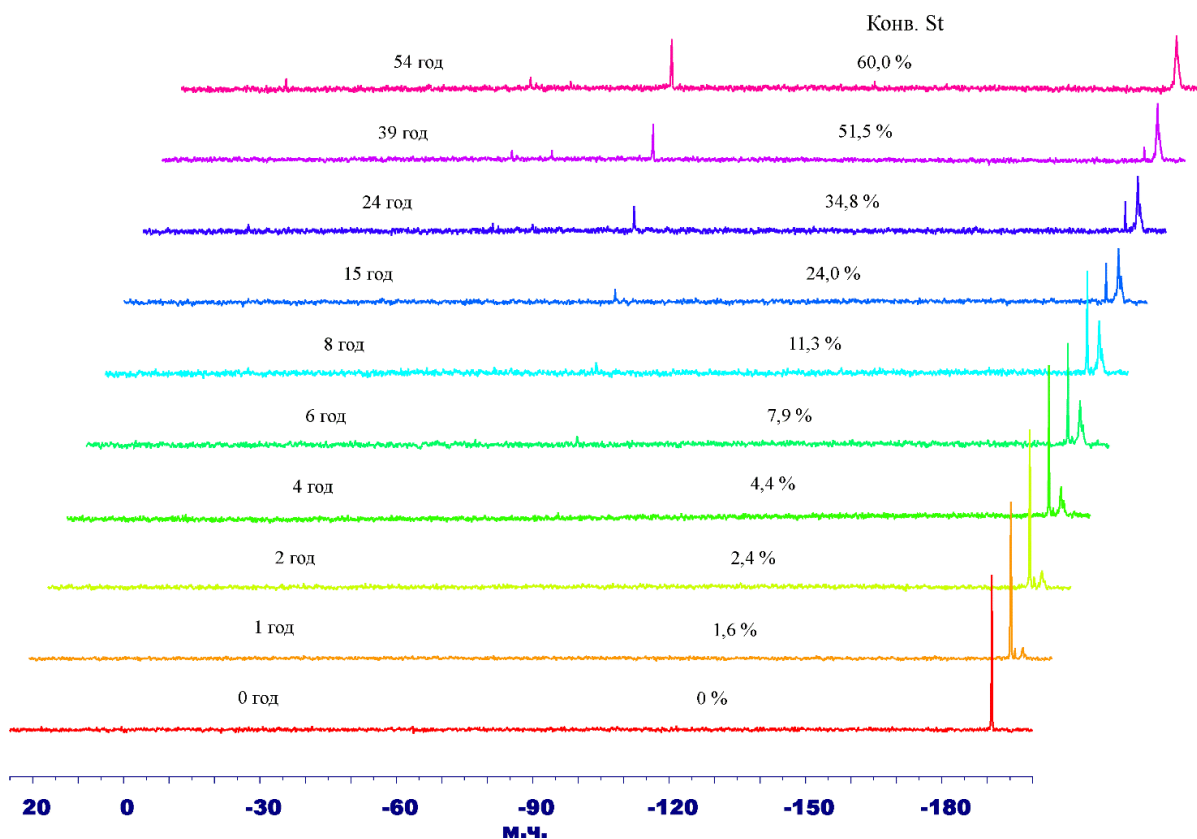
Додаток 111. ^1H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 f**



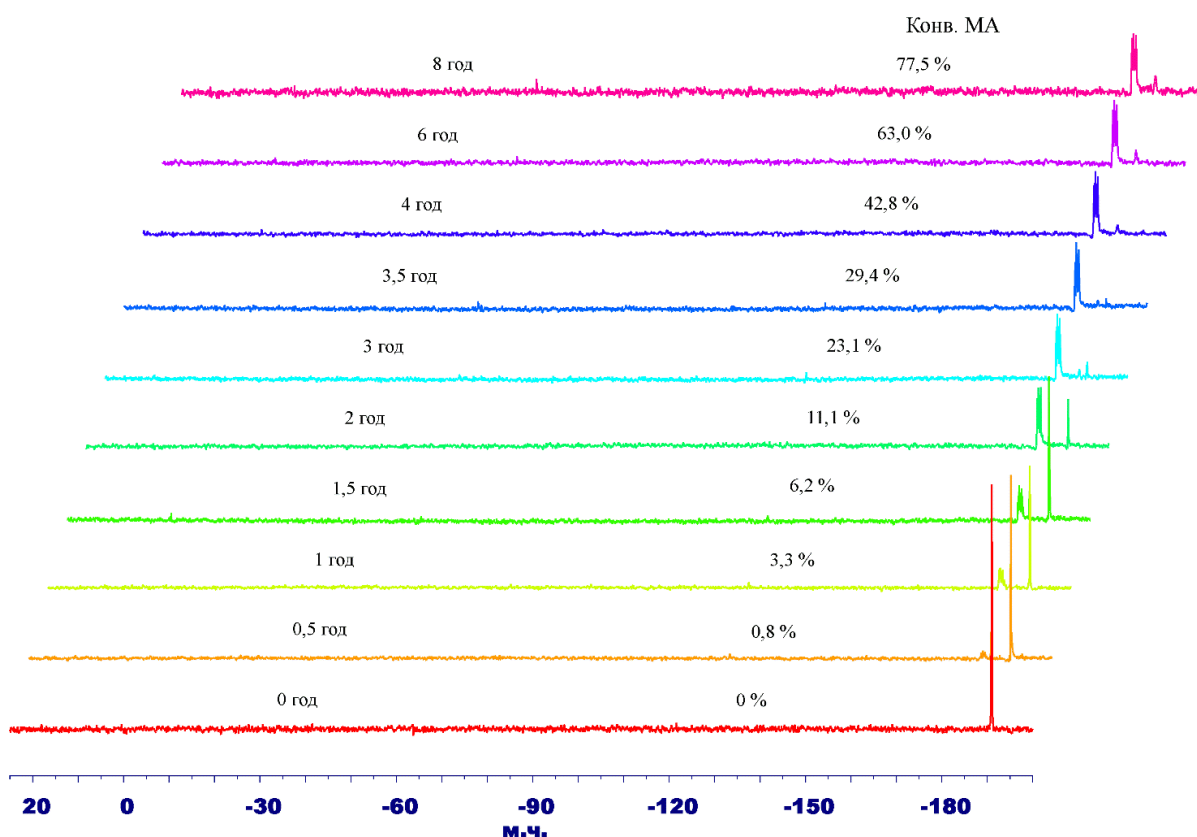
Додаток 112. ³¹P{¹H} ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації ВА за участю сполуки **2.4 f**



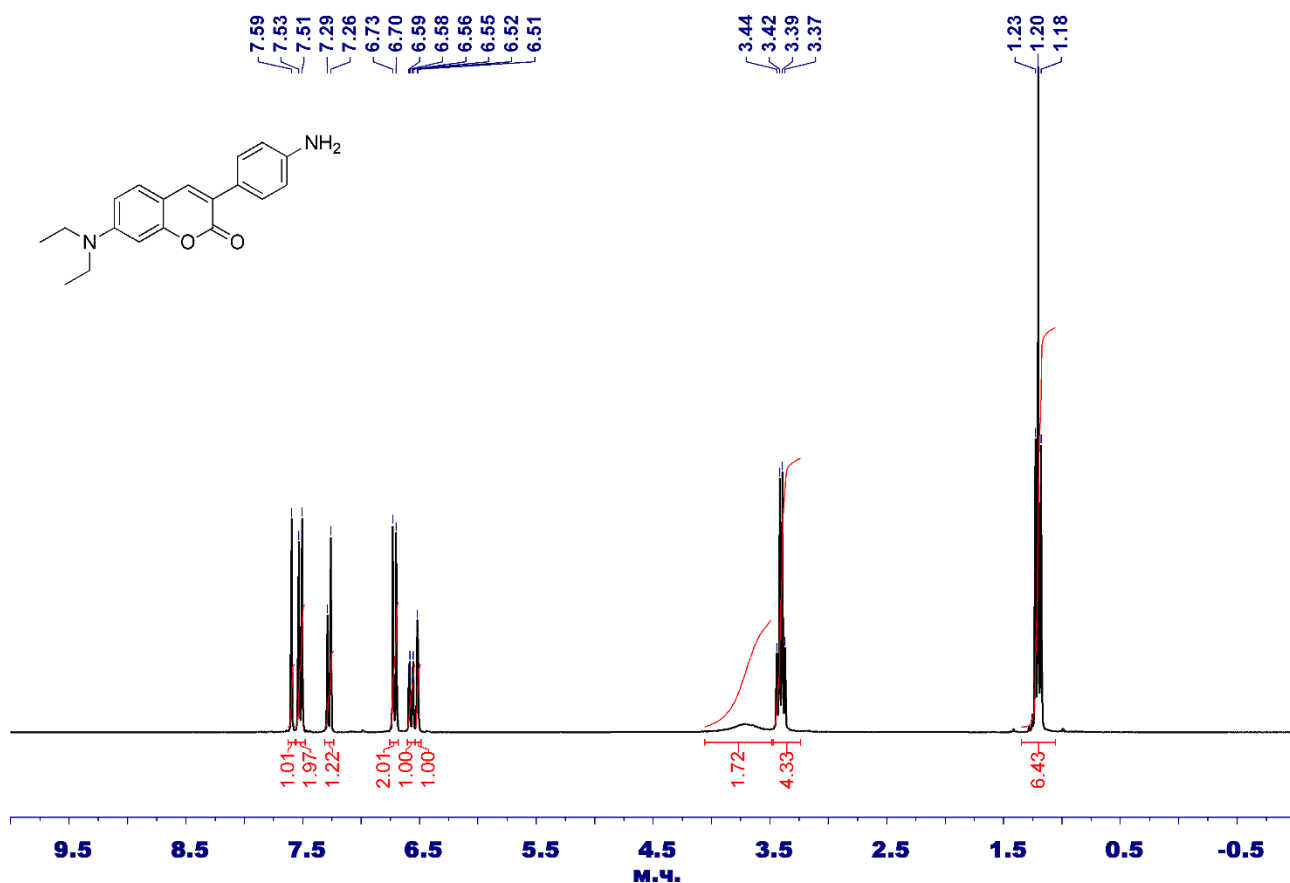
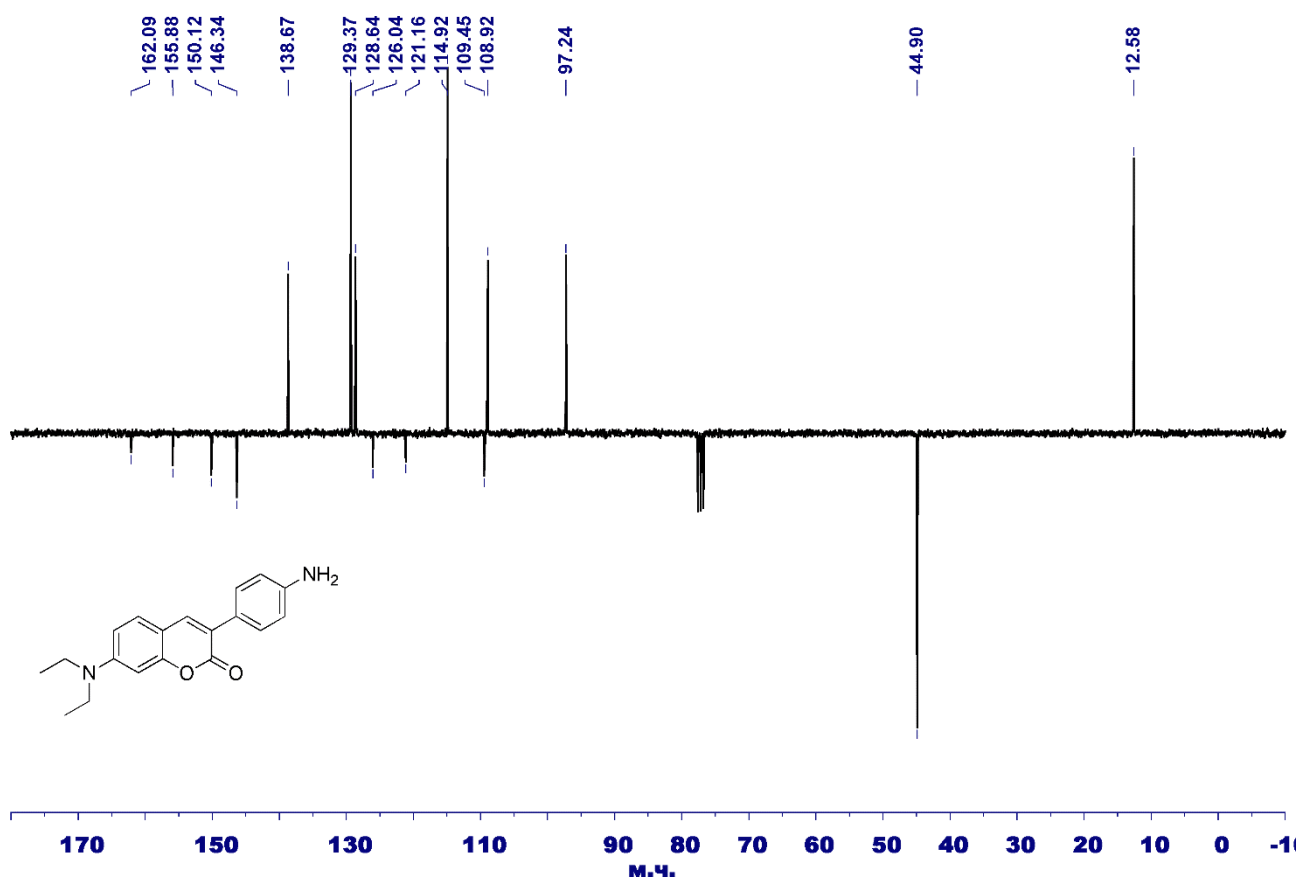
Додаток 113. ¹H ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході кополімеризації St та ВА за участю сполуки **2.4 c**

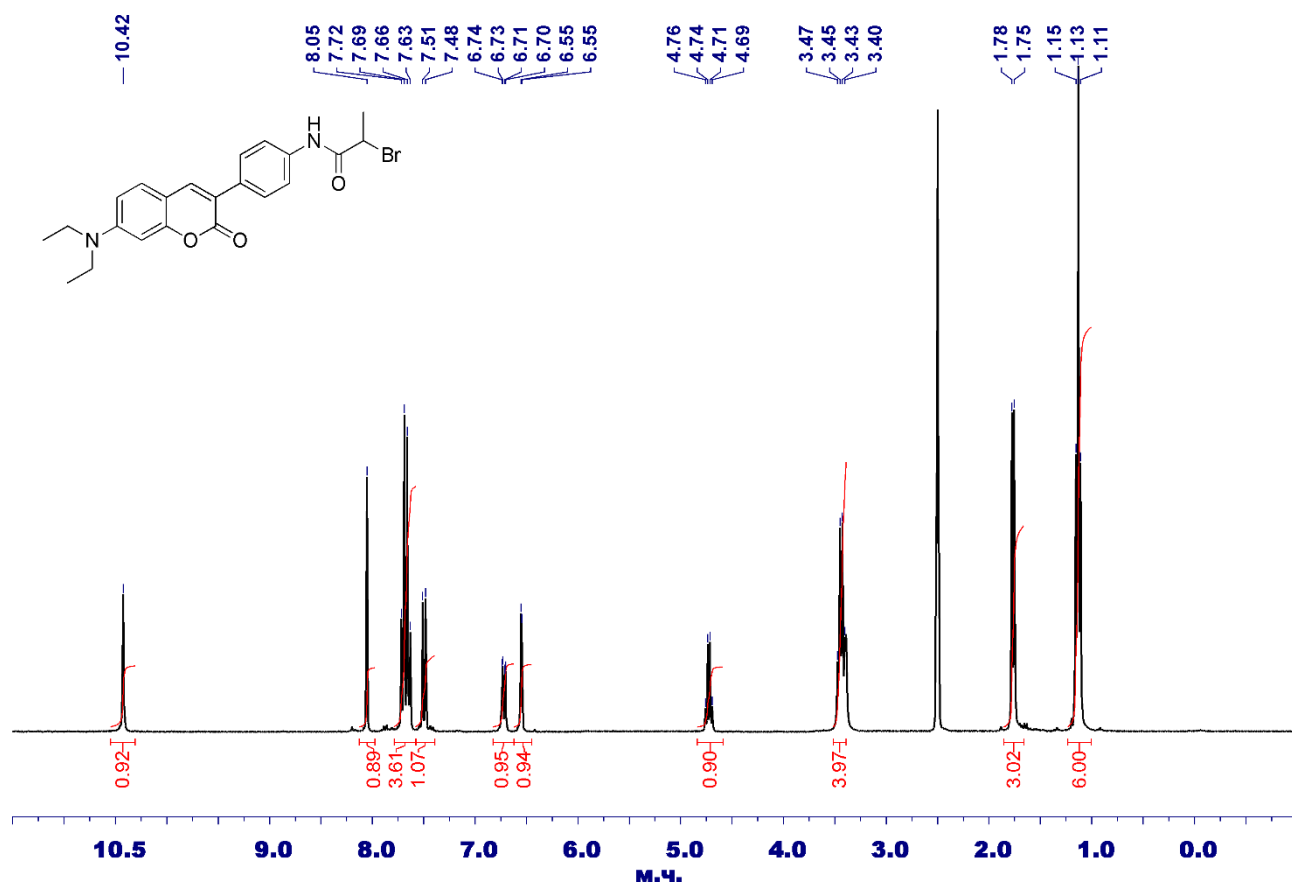
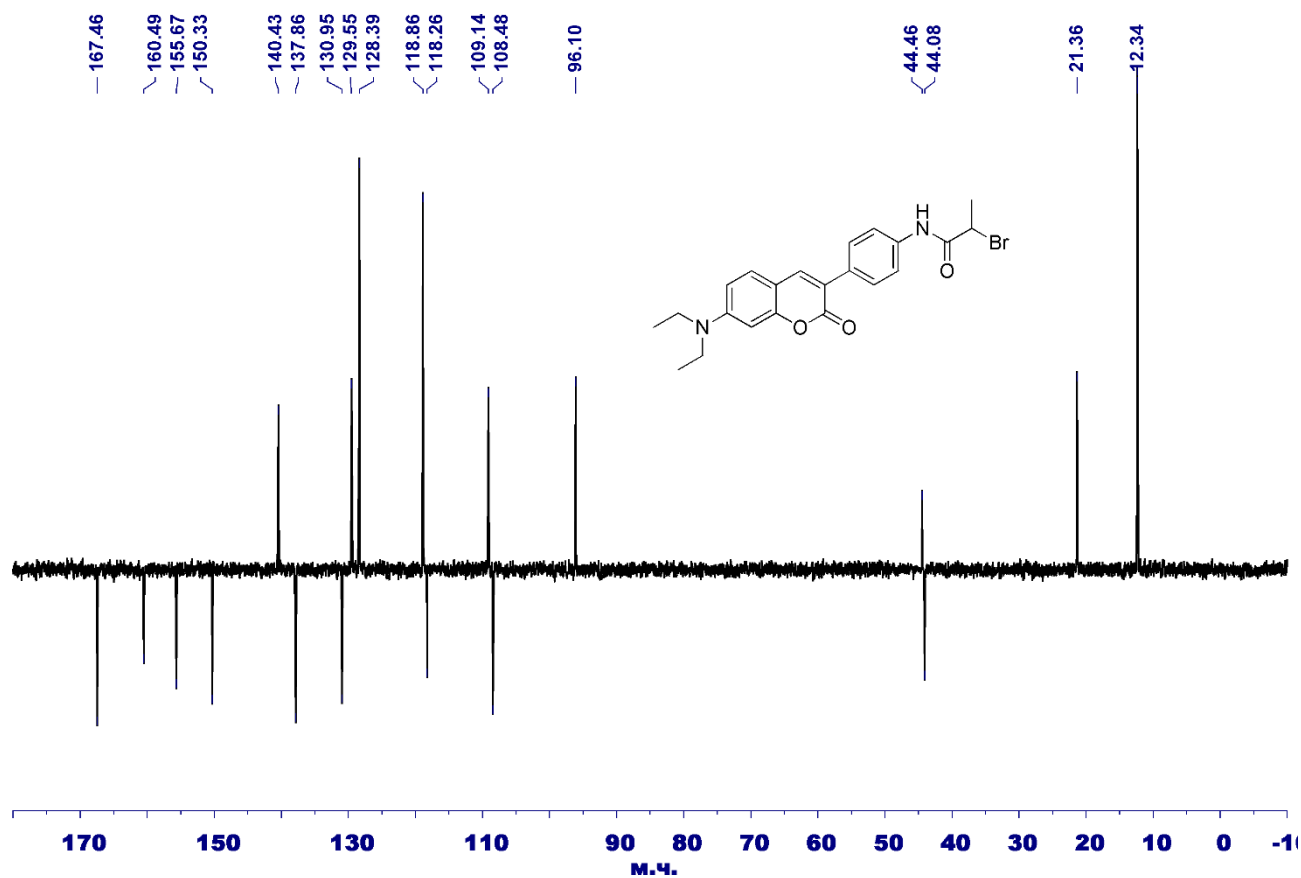


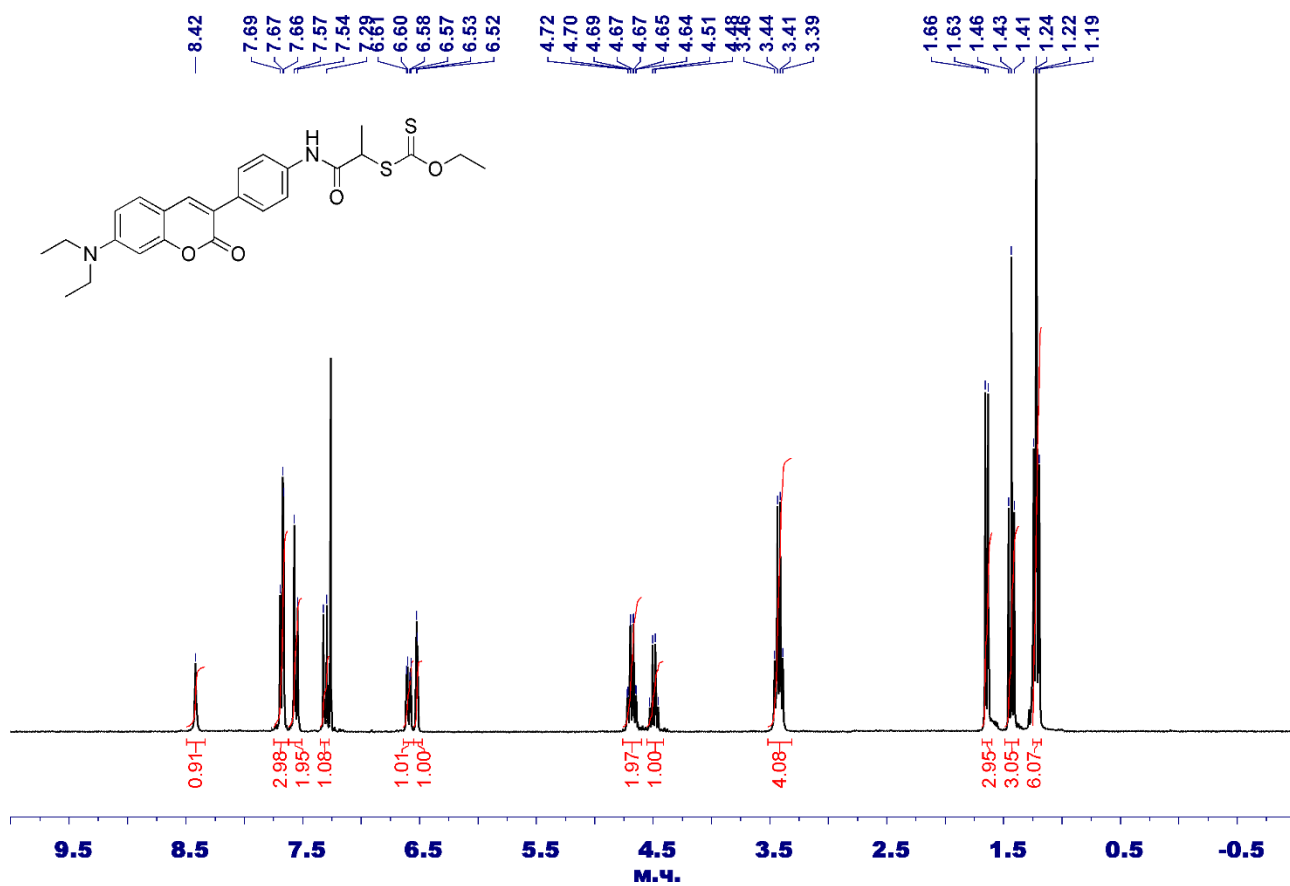
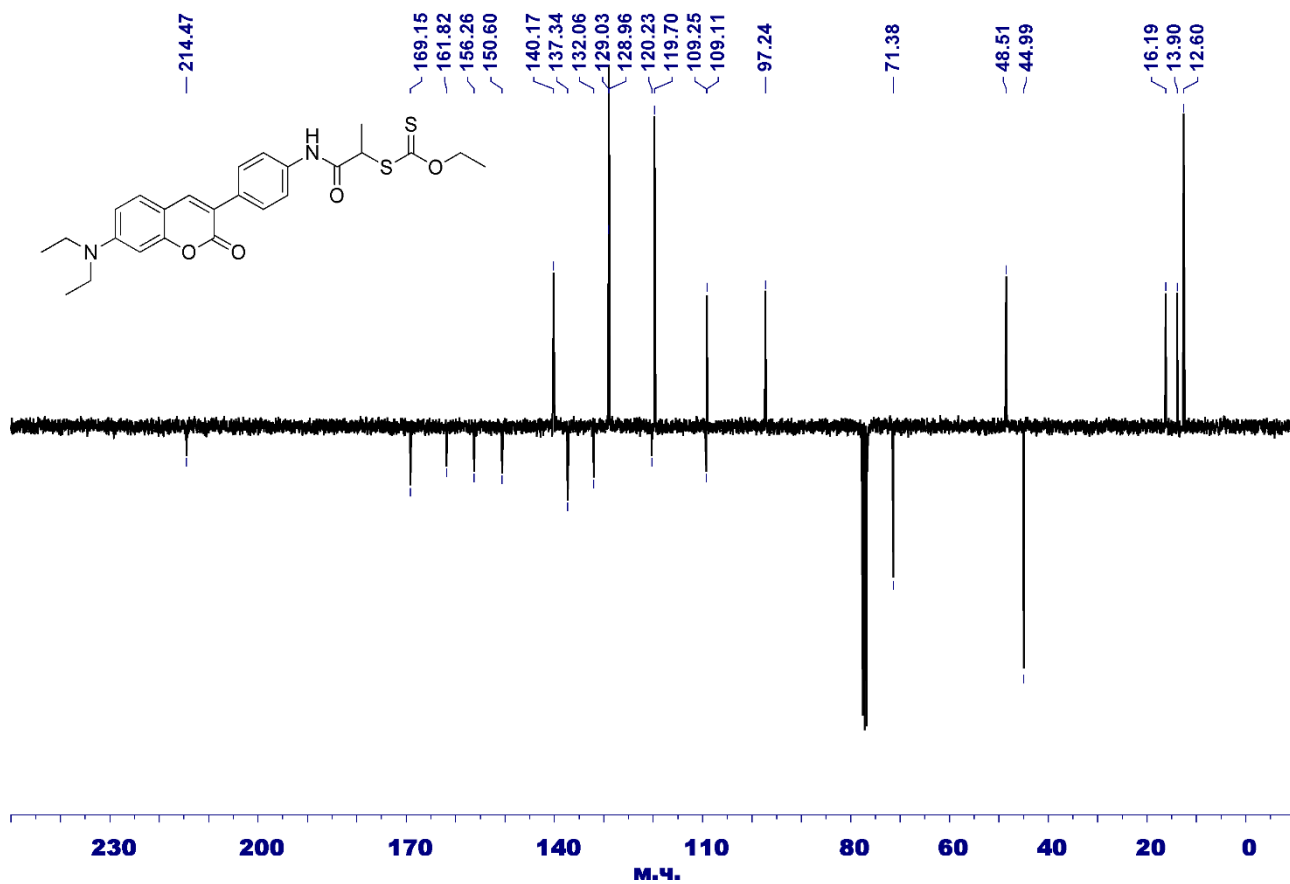
Додаток 114. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації St за участю сполуки **2.7 а**

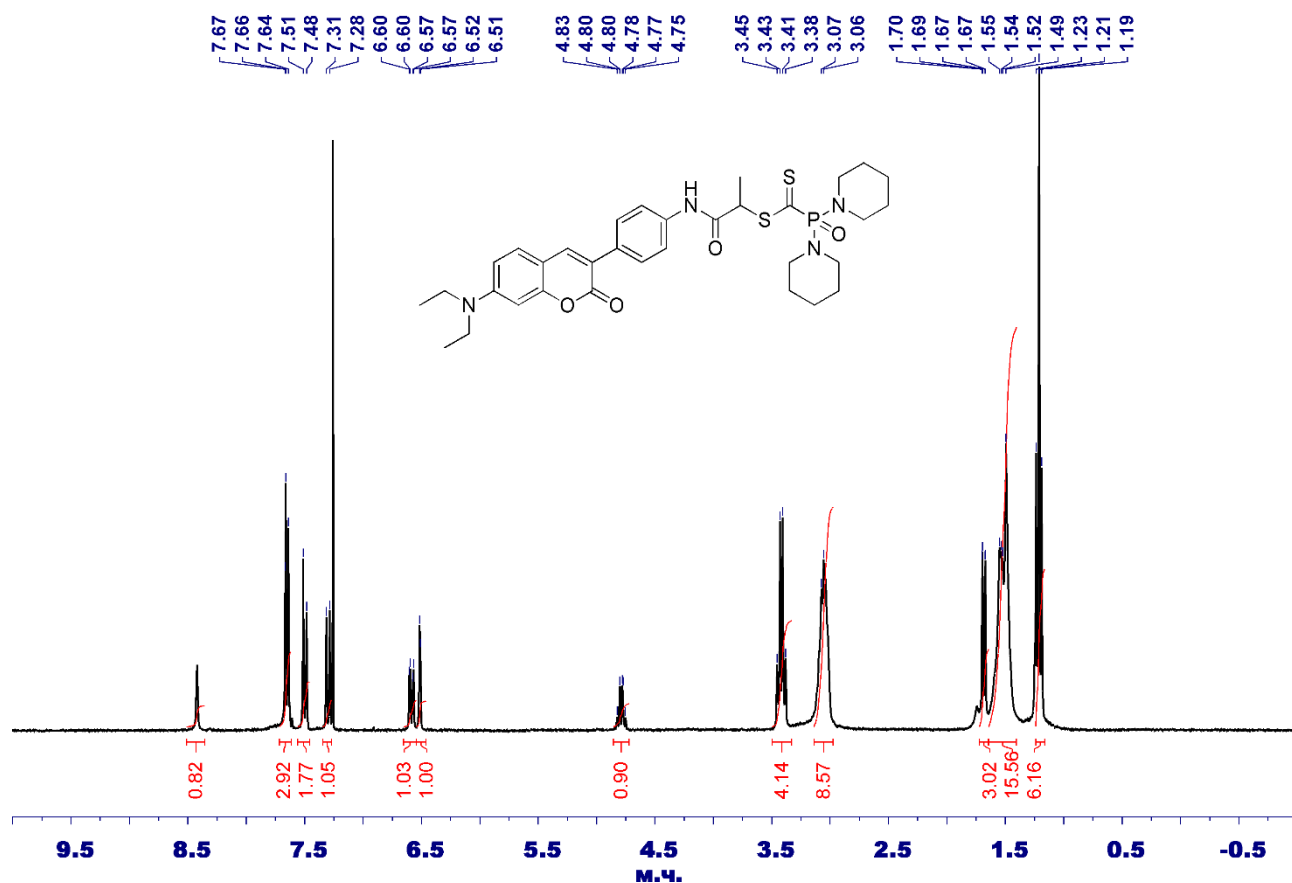
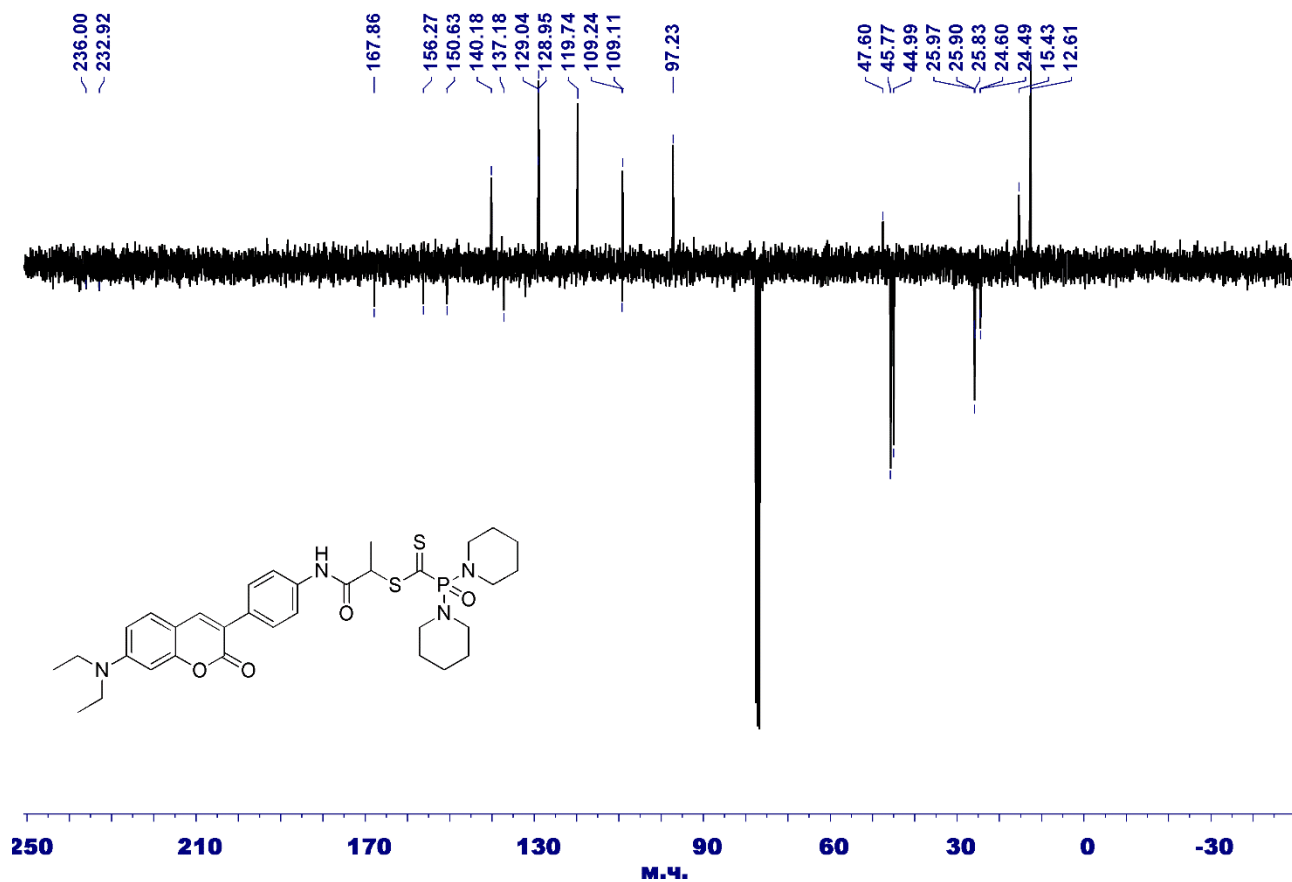


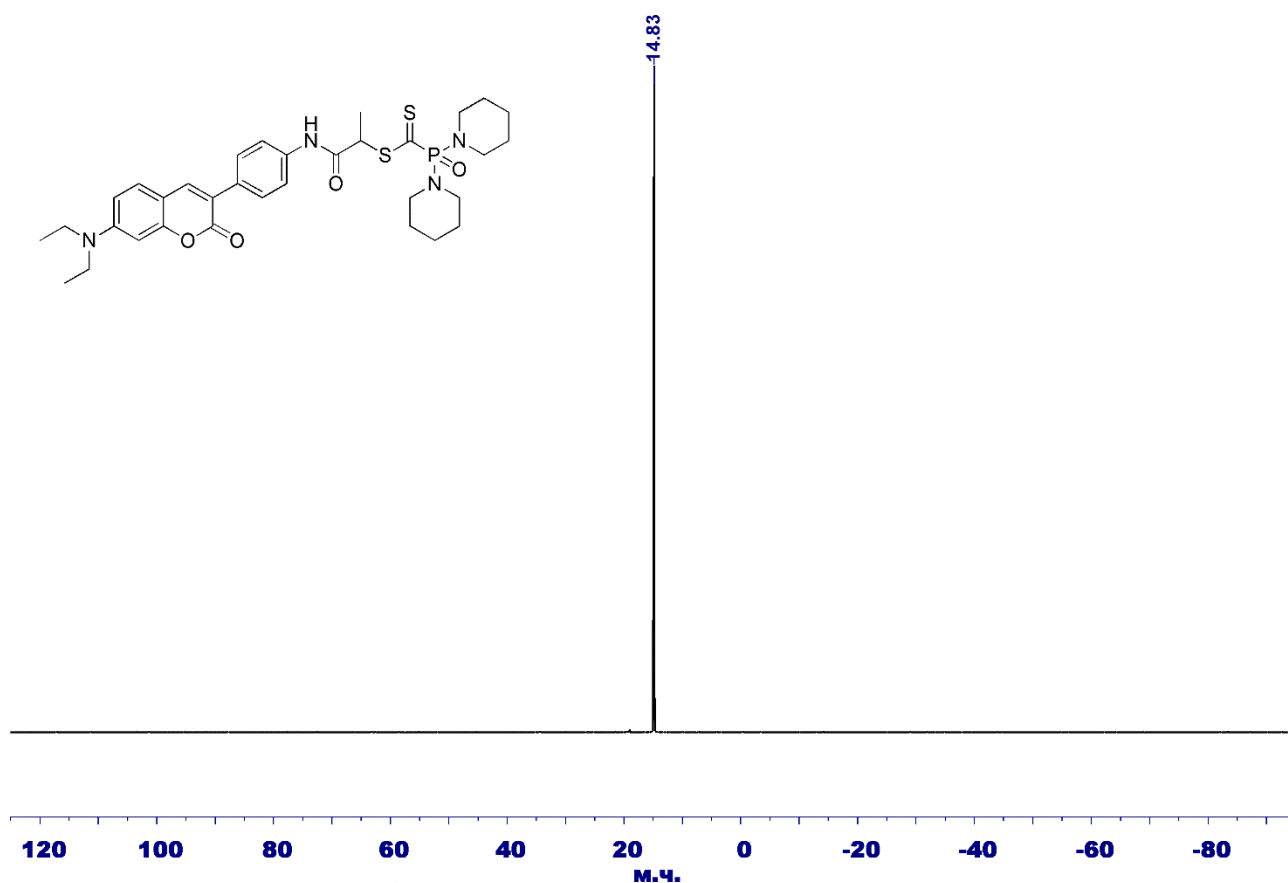
Додаток 115. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектри реакційних сумішей отриманих у ході полімеризації МА за участю сполуки **2.7 а**

Додаток 116. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.5Додаток 117. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.5

Додаток 118. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.6Додаток 119. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.6

Додаток 120. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.7Додаток 121. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.7

Додаток 122. ¹H ЯМР спектр сполуки 4.8Додаток 123. ¹³C{¹H} ЯМР спектр сполуки 4.8

Додаток 124. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.8

Додаток 125

Результати РСД сполуки 4.5

Прилад	Bruker D8 VENTURE
Молекулярна формула	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$
Молекулярна маса, M_r	308,37
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å ($\text{MoK}\alpha$)
Сингонія	Орторомбічна
Просторова група	$Pccn$
a	11,1095(5) Å
b	33,0187(15) Å
c	17,2865(7) Å
α	90°
β	90°
γ	90°

Об'єм елементарної комірки, V	6341,1(5) Å ³
Число молекул в комірни, Z	16
Густина, ρ	1,292 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	0,085 мм ⁻¹
$F(000)$	2624
Розміри кристалу	0,42x0,2x0,18 мм
Вигляд кристалу	Оранжевий блок
Межі кута θ	2,86–30,51 °
Межі індексів	$-15 \leq h \leq 15$; $-47 \leq k \leq 47$; $-20 \leq l \leq 20$
Зібрані відображення/унікальні	231540/9675
Дані/ступені обмеження/параметри	9675/4/435
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,09
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,048$; $wR = 0,1265$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0661$; $wR = 0,1435$
Дифракційні екстремуми	0,334 та -0,257 еÅ ⁻³

Додаток 126

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **4.5**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
O1–C5	1,376(1)	C3–N3A	0,98	C10–C11	1,424(1)
O1–C13	1,377(1)	C3–N3B	0,98	C11–N11	0,95
O2–C13	1,218(1)	C3–N3C	0,981	C11–C12	1,367(2)
N1–C2	1,456(2)	C3–C4	1,513(2)	C12–C13	1,459(2)
N1–C4	1,456(2)	C4–N4A	0,99	C12–C14	1,480(1)
N1–C7	1,369(1)	C4–N4B	0,99	C14–C15	1,396(2)
N2–C17	1,394(1)	C5–C6	1,378(1)	C14–C19	1,399(2)
N2–N2D	0,90(1)	C5–C10	1,398(1)	C15–N15	0,951
N2–N2C	0,90(1)	C6–N6	0,949	C15–C16	1,389(1)

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–H1A	0,98	C6–C7	1,408(2)	C16–H16	0,95
C1–H1B	0,98	C7–C8	1,427(2)	C16–C17	1,397(2)
C1–H1C	0,982	C8–H8	0,951	C17–C18	1,396(2)
C1–C2	1,515(2)	C8–C9	1,373(1)	C18–H18	0,95
C2–H2A	0,991	C9–H9	0,95	C18–C19	1,385(2)
C2–H2B	0,99	C9–C10	1,409(1)	C19–H19	0,951

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **4.5**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C5–O1–C13	123,38(9)	N1–C7–C8	121,4(1)
C2–N1–C4	115,3(1)	C6–C7–C8	117,7(1)
C2–N1–C7	120,9(1)	C7–C8–H8	119,5
C4–N1–C7	122,9(1)	C7–C8–C9	121,1(1)
C17–N2–H2D	115(1)	H8–C8–C9	119,4
C17–N2–H2C	115(1)	C8–C9–H9	119,2
H2D–N2–H2C	116(1)	C8–C9–C10	121,6(1)
H1A–C1–H1B	109,5	H9–C9–C10	119,1
H1A–C1–H1C	109,5	C5–C10–C9	116,26(9)
H1A–C1–C2	109,5	C5–C10–C11	118,00(9)
H1B–C1–H1C	109,4	C9–C10–C11	125,6(1)
H1B–C1–C2	109,5	C10–C11–H11	118,8
H1C–C1–C2	109,4	C10–C11–C12	122,5(1)
N1–C2–C1	113,5(1)	H11–C11–C12	118,7
N1–C2–H2A	108,9	C11–C12–C13	118,4(1)
N1–C2–H2B	108,9	C11–C12–C14	122,2(1)
C1–C2–H2A	108,9	C13–C12–C14	119,4(1)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C1–C2–H2B	108,9	O1–C13–O2	115,0(1)
H2A–C2–H2B	107,7	O1–C13–C12	117,7(1)
H3A–C3–H3B	109,5	O2–C13–C12	127,2(1)
H3A–C3–H3C	109,5	C12–C14–C15	122,5(1)
H3A–C3–C4	109,4	C12–C14–C19	120,2(1)
H3B–C3–H3C	109,6	C15–C14–C19	117,2(1)
H3B–C3–C4	109,5	C14–C15–H15	119,1
H3C–C3–C4	109,4	C14–C15–C16	121,6(1)
N1–C4–C3	113,2(1)	H15–C15–C16	119,3
N1–C4–H4A	108,9	C15–C16–H16	119,7
N1–C4–H4B	109	C15–C16–C17	120,6(1)
C3–C4–H4A	109	H16–C16–C17	119,6
C3–C4–H4B	108,9	N2–C17–C16	121,2(1)
H4A–C4–H4B	107,7	N2–C17–C18	120,7(1)
O1–C5–C6	116,34(9)	C16–C17–C18	118,1(1)
O1–C5–C10	119,82(9)	C17–C18–H18	119,6
C6–C5–C10	123,8(1)	C17–C18–C19	120,8(1)
C5–C6–H6	120,2	H18–C18–C19	119,5
C5–C6–C7	119,5(1)	C14–C19–C18	121,6(1)
H6–C6–C7	120,4	C14–C19–H19	119,1
N1–C7–C6	120,9(1)	C18–C19–H19	119,3

Результати РСД сполуки 4.6

Прилад	Bruker D8 VENTURE
Молекулярна формула	$C_{22}H_{23}BrN_2O_3$
Молекулярна маса, M_r	443,33
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo K_{α})
Сингонія	Моноклинна
Просторова група	$P2_1/c$
a	14,9120(7) Å
b	11,3177(5) Å
c	12,0106(5) Å
α	90 °
β	94,758(2) °
γ	90 °
Об'єм елементарної комірки, V	2020,04(16) Å ³
Число молекул в комірниці, Z	4
Густина, ρ	1,458 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	2,06 мм ⁻¹
$F(000)$	912
Розміри кристалу	0,18x0,16x0,04 мм
Вигляд кристалу	Жовта пластинка
Межі кута θ	2,76–26,4 °
Межі індексів	$-18 \leq h \leq 18$; $-14 \leq k \leq 14$; $-15 \leq l \leq 14$
Зібрані відображення/унікальні	52591/4136
Дані/ступені обмеження/параметри	4136/1/260
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,087
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0476$; $wR = 0,1254$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0721$; $wR = 0,1392$
Дифракційні екстремуми	0,639 та -0,794 еÅ ⁻³

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **4.6**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–H1A	0,98	C6–C7	1,413(5)	C16–H16	0,95
C1–H1B	0,98	C7–C8	1,421(5)	C16–C17	1,398(5)
C1–H1C	0,981	C7–N1	1,371(4)	C17–C18	1,394(5)
C1–C2	1,506(6)	C8–H8	0,95	C17–N2	1,416(4)
C2–H2A	0,99	C8–C9	1,367(5)	C18–H18	0,95
C2–H2B	0,991	C9–H9	0,95	C18–C19	1,379(5)
C2–N1	1,464(5)	C9–C10	1,404(5)	C19–H19	0,95
C3–H3A	0,979	C10–C11	1,421(5)	C20–C21	1,521(6)
C3–H3B	0,98	C11–H11	0,951	C20–N2	1,345(5)
C3–H3C	0,98	C11–C12	1,360(5)	C20–O3	1,223(4)
C3–C4	1,514(6)	C12–C13	1,462(5)	C21–H21	1
C4–H4A	0,99	C12–C14	1,475(5)	C21–C22	1,544(5)
C4–H4B	0,989	C13–O1	1,370(4)	C21–Br1	1,972(4)
C4–N1	1,461(5)	C13–O2	1,215(4)	C22–H22A	0,981
C5–C6	1,380(5)	C14–C15	1,393(5)	C22–H22B	0,979
C5–C10	1,394(5)	C14–C19	1,405(5)	C22–H22C	0,98
C5–O1	1,377(4)	C15–H15	0,95	N2–H2	0,87(2)
C6–H6	0,949	C15–C16	1,379(5)		

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **4.6**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H1A–C1–H1B	109,5	C11–C12–C14	124,0(3)
H1A–C1–H1C	109,5	C13–C12–C14	118,5(3)
H1A–C1–C2	109,5	C12–C13–O1	118,8(3)
H1B–C1–H1C	109,5	C12–C13–O2	126,4(3)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H1B-C1-C2	109,5	O1-C13-O2	114,7(3)
H1C-C1-C2	109,5	C12-C14-C15	121,8(3)
C1-C2-H2A	108,6	C12-C14-C19	121,2(3)
C1-C2-H2B	108,6	C15-C14-C19	117,0(3)
C1-C2-N1	114,7(3)	C14-C15-H15	118,5
H2A-C2-H2B	107,5	C14-C15-C16	122,9(3)
H2A-C2-N1	108,6	H15-C15-C16	118,5
H2B-C2-N1	108,6	C15-C16-H16	120,5
H3A-C3-H3B	109,6	C15-C16-C17	119,0(3)
H3A-C3-H3C	109,5	H16-C16-C17	120,5
H3A-C3-C4	109,4	C16-C17-C18	119,3(3)
H3B-C3-H3C	109,5	C16-C17-N2	122,8(3)
H3B-C3-C4	109,4	C18-C17-N2	117,9(3)
H3C-C3-C4	109,4	C17-C18-H18	119,6
C3-C4-H4A	108,8	C17-C18-C19	120,8(3)
C3-C4-H4B	108,8	H18-C18-C19	119,6
C3-C4-N1	113,8(3)	C14-C19-C18	120,9(3)
H4A-C4-H4B	107,7	C14-C19-H19	119,5
H4A-C4-N1	108,8	C18-C19-H19	119,5
H4B-C4-N1	108,8	C21-C20-N2	113,7(3)
C6-C5-C10	124,0(3)	C21-C20-O3	120,7(3)
C6-C5-O1	116,2(3)	N2-C20-O3	125,6(4)
C10-C5-O1	119,8(3)	C20-C21-H21	109,7
C5-C6-H6	120,5	C20-C21-C22	114,7(3)
C5-C6-C7	119,1(3)	C20-C21-Br1	105,2(2)
H6-C6-C7	120,5	H21-C21-C22	109,6
C6-C7-C8	117,4(3)	H21-C21-Br1	109,6
C6-C7-N1	121,8(3)	C22-C21-Br1	107,8(2)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C8–C7–N1	120,8(3)	C21–C22–H22A	109,4
C7–C8–H8	119,2	C21–C22–H22B	109,5
C7–C8–C9	121,6(3)	C21–C22–H22C	109,4
H8–C8–C9	119,3	H22A–C22–H22B	109,5
C8–C9–H9	119,2	H22A–C22–H22C	109,5
C8–C9–C10	121,6(3)	H22B–C22–H22C	109,5
H9–C9–C10	119,3	C2–N1–C4	117,1(3)
C5–C10–C9	116,3(3)	C2–N1–C7	120,7(3)
C5–C10–C11	118,3(3)	C4–N1–C7	121,0(3)
C9–C10–C11	125,4(3)	C17–N2–C20	128,1(3)
C10–C11–H11	118,6	C17–N2–H2	115(2)
C10–C11–C12	122,7(3)	C20–N2–H2	116(2)
H11–C11–C12	118,7	C5–O1–C13	122,6(3)
C11–C12–C13	117,6(3)		

Додаток 131

Результати РСД сполуки 4.7

Прилад	Bruker D8 VENTURE
Молекулярна формула	C ₂₅ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂
Молекулярна маса, M_r	484,61
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (MoK α)
Сингонія	Моноклинна
Просторова група	C2/c
a	27,3707(12)
b	11,1657(5)
c	16,6120(6)

α	90 °
β	107,5290(10) °
γ	90 °
Об'єм елементарної комірки, V	4841,1(4) Å ³
Число молекул в комірниці, Z	8
Густина, ρ	1,33 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	0,254 мм ⁻¹
$F(000)$	2048
Розміри кристалу	0,36x0,22x0,04 мм
Вигляд кристалу	Оранжева пластинка
Межі кута θ	2,94–27,48 °
Межі індексів	$-35 \leq h \leq 35$; $-14 \leq k \leq 14$; $-20 \leq l \leq 21$
Зібрані відображення/унікальні	76021/5539
Дані/ступені обмеження/параметри	5539/150/353
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,029
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0577$; $wR = 0,1421$
R індекси для всіх даних	$R = 0,0806$; $wR = 0,1577$
Дифракційні екстремуми	0,925 та $-1,12 \text{ eÅ}^{-3}$

Додаток 132

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 4.7

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C5–C6	1,382(4)	C16–H16	0,949	C24–C25	1,501(5)
C5–C10	1,390(3)	C16–C17	1,385(3)	C24–O4	1,456(3)
C5–O1	1,375(3)	C17–C18	1,389(3)	C25–H25A	0,98
C6–H6	0,95	C17–N2	1,410(3)	C25–H25B	0,98
C6–C7	1,402(4)	C18–H18	0,949	C25–H25C	0,98
C8–H8	0,949	C18–C19	1,375(4)	N2–H2	0,83(3)

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C8–C9	1,371(4)	C19–H19	0,95	C7–N1	1,382(9)
C8–C7	1,415(4)	C20–C21	1,536(4)	N1–C1	1,46(2)
C9–H9	0,95	C20–N2	1,346(3)	N1–C3	1,460(9)
C9–C10	1,404(4)	C20–O3	1,221(3)	C1–H1A	0,99
C10–C11	1,418(4)	C21–H21	1,001	C1–H1B	0,99
C11–H11	0,95	C21–C22	1,526(3)	C1–C2	1,52(2)
C11–C12	1,362(3)	C21–S1	1,818(3)	C2–H2A	0,98
C12–C13	1,458(3)	C22–H22A	0,98	C2–H2B	0,98
C12–C14	1,483(4)	C22–H22B	0,98	C2–H2C	0,98
C13–O1	1,379(3)	C22–H22C	0,98	C3–H3A	0,989
C13–O2	1,210(3)	C23–O4	1,320(4)	C3–H3B	0,992
C14–C15	1,392(4)	C23–S1	1,741(3)	C3–C4	1,53(1)
C14–C19	1,397(3)	C23–S2	1,633(3)	C4–H4A	0,98
C15–H15	0,949	C24–H24A	0,989	C4–H4B	0,98
C15–C6	1,387(4)	C24–H24B	0,989	C4–H4C	0,979

Додаток 133

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки 4.7

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C6–C5–C10	123,3(2)	H22A–C22–H22B	109,4
C6–C5–O1	116,8(2)	H22A–C22–H22C	109,5
C10–C5–O1	119,9(2)	H22B–C22–H22C	109,5
C5–C6–H6	120,3	O4–C23–S1	112,5(2)
C5–C6–C7	119,1(2)	O4–C23–S2	127,1(2)
H6–C6–C7	120,5	S1–C23–S2	120,3(2)
H8–C8–C9	119,4	H24A–C24–H24B	108,6
H8–C8–C7	119,5	H24A–C24–C25	110,2

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C9-C8-C7	121,1(2)	H24A-C24-O4	110,3
C8-C9-H9	119,5	H24B-C24-C25	110,3
C8-C9-C10	121,1(2)	H24B-C24-O4	110,3
H9-C9-C10	119,4	C25-C24-O4	107,1(2)
C5-C10-C9	117,1(2)	C24-C25-H25A	109,4
C5-C10-C11	118,3(2)	C24-C25-H25B	109,5
C9-C10-C11	124,5(2)	C24-C25-H25C	109,5
C10-C11-H11	118,8	H25A-C25-H25B	109,5
C10-C11-C12	122,5(2)	H25A-C25-H25C	109,5
H11-C11-C12	118,7	H25B-C25-H25C	109,4
C11-C12-C13	118,0(2)	C17-N2-C20	130,1(2)
C11-C12-C14	121,9(2)	C17-N2-H2	113(2)
C13-C12-C14	120,0(2)	C20-N2-H2	117(2)
C12-C13-O1	118,0(2)	C5-O1-C13	122,7(2)
C12-C13-O2	126,6(2)	C23-O4-C24	118,6(2)
O1-C13-O2	115,4(2)	C21-S1-C23	104,4(1)
C12-C14-C15	124,2(2)	C6-C7-C8	118,3(3)
C12-C14-C19	118,9(2)	C6-C7-N1	119,9(4)
C15-C14-C19	116,9(2)	C8-C7-N1	120,6(4)
C14-C15-H15	119	C7-N1-C1	120,6(8)
C14-C15-C16	121,9(2)	C7-N1-C3	124,3(6)
H15-C15-C16	119	C1-N1-C3	114,9(8)
C15-C16-H16	120	N1-C1-H1A	109
C15-C16-C17	120,0(2)	N1-C1-H1B	109
H16-C16-C17	120	N1-C1-C2	112(1)
C16-C17-C18	118,8(2)	H1A-C1-H1B	108
C16-C17-N2	125,1(2)	H1A-C1-C2	109
C18-C17-N2	116,1(2)	H1B-C1-C2	109

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C17–C18–H18	119,6	C1–C2–H2A	110
C17–C18–C19	120,8(2)	C1–C2–H2B	109
H18–C18–C19	119,6	C1–C2–H2C	109
C14–C19–C18	121,6(2)	H2A–C2–H2B	109
C14–C19–H19	119,2	H2A–C2–H2C	110
C18–C19–H19	119,2	H2B–C2–H2C	109
C21–C20–N2	111,8(2)	N1–C3–H3A	109,3
C21–C20–O3	123,3(2)	N1–C3–H3B	109,3
N2–C20–O3	124,7(2)	N1–C3–C4	111,7(6)
C20–C21–H21	108,8	H3A–C3–H3B	108,1
C20–C21–C22	109,9(2)	H3A–C3–C4	109,3
C20–C21–S1	113,9(2)	H3B–C3–C4	109,2
H21–C21–C22	108,8	C3–C4–H4A	109,4
H21–C21–S1	108,8	C3–C4–H4B	109,4
C22–C21–S1	106,5(2)	C3–C4–H4C	109,5
C21–C22–H22A	109,4	H4A–C4–H4B	109,3
C21–C22–H22B	109,5	H4A–C4–H4C	109,5
C21–C22–H22C	109,4	H4B–C4–H4C	109,6

Результати РСД сполуки 4.8

Прилад	Bruker D8 VENTURE
Молекулярна формула	$C_{33}H_{43}N_4O_4PS_2$
Молекулярна маса, M_r	654,8
Температура	100(2) К
Радіація	1,54178 Å (Cu K_{α})
Сингонія	Триклінна
Просторова група	$P\bar{1}$
a	7,8438(4)
b	10,8617(5)
c	20,3409(9)
α	98,352(3) °
β	90,816(3) °
γ	101,794(3) °
Об'єм елементарної комірки, V	1676,68(14) Å ³
Число молекул в комірці, Z	2
Густина, ρ	1,297 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	2,233 мм ⁻¹
$F(000)$	696
Розміри кристалу	0,16x0,08x0,06 мм
Вигляд кристалу	Безбарвна голка
Межі кута θ	4,21–63,8 °
Межі індексів	$-9 \leq h \leq 9$; $-12 \leq k \leq 12$; $-23 \leq l \leq 22$
Зібрані відображення/унікальні	17024/5473
Дані/ступені обмеження/параметри	5539/767/597
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,024
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0972$; $wR = 0,2239$
R індекси для всіх даних	$R = 0,2329$; $wR = 0,2867$
Дифракційні екстремуми	0,396 та -0,301 еÅ ⁻³

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки 4.8

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–H1A	0,99	C10–N2	1,487(8)	O4–C23	1,35(2)
C1–H1B	0,99	C11–P1	1,853(7)	C23–C24	1,35(3)
C1–C2	1,52(1)	C11–S1	1,638(8)	C23–C29	1,40(2)
C1–N1	1,506(9)	C11–S2	1,702(7)	C24–C25	1,45(2)
C2–H2A	0,989	C12–H12	1	C24–C26	1,45(3)
C2–H2B	0,99	C12–C13	1,53(1)	C25–H25	0,95
C2–C3	1,49(1)	C12–C14	1,53(1)	C26–H26	0,95
C3–H3A	0,99	C12–S2	1,804(8)	C26–C27	1,37(2)
C3–H3B	0,99	C13–H13A	0,98	C27–H27	0,95
C3–C4	1,55(1)	C13–H13B	0,98	C27–C28	1,45(4)
C4–H4A	0,991	C13–H13C	0,981	C28–C29	1,40(3)
C4–H4B	0,99	C14–N3	1,32(1)	C28–N4	1,39(4)
C4–C5	1,50(1)	C14–O2	1,22(1)	C29–H29	0,95
C5–H5A	0,99	N3–C15	1,42(2)	N4–C30	1,55(5)
C5–H5B	0,99	N3–H3	0,88(6)	N4–C32	1,37(3)
C5–N1	1,46(1)	C15–C16	1,37(3)	C30–H30A	0,99
C6–H6A	0,989	C15–C20	1,37(3)	C30–H30B	0,99
C6–H6B	0,99	C16–H16	0,95	C30–C31	1,30(4)
C6–C7	1,505(9)	C16–C17	1,38(2)	C31–H31A	0,98
C6–N2	1,477(9)	C17–H17	0,95	C31–H31B	0,98
C7–H7A	0,99	C17–C18	1,39(2)	C31–H31C	0,98
C7–H7B	0,991	C18–C19	1,38(2)	C32–H32A	0,99
C7–C8	1,497(9)	C18–C21	1,49(2)	C32–H32B	0,99
C8–H8A	0,99	C19–H19	0,95	C32–C33	1,41(2)
C8–H8B	0,991	C19–C20	1,40(2)	C33–H33A	0,98
C8–C9	1,51(1)	C20–H20	0,95	C33–H33B	0,98
C9–H9A	0,99	C21–C22	1,49(2)	C33–H33C	0,98

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C9–H9B	0,99	C21–C25	1,26(2)	N1–P1	1,588(7)
C9–C10	1,514(9)	C22–O3	1,19(2)	N2–P1	1,617(4)
C10–H10A	0,99	C22–O4	1,40(2)	O1–P1	1,485(5)
C10–H10B	0,99				

Додаток 136

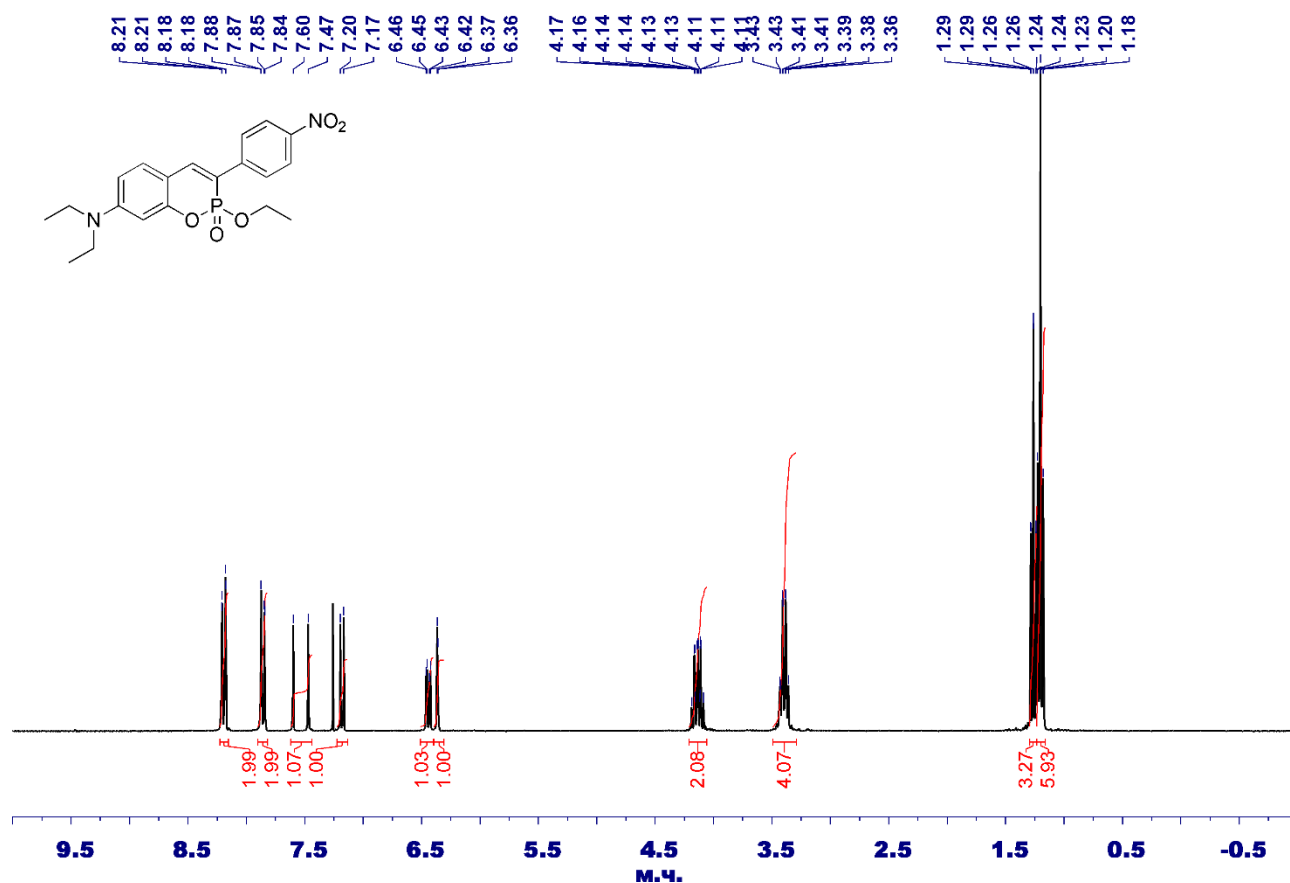
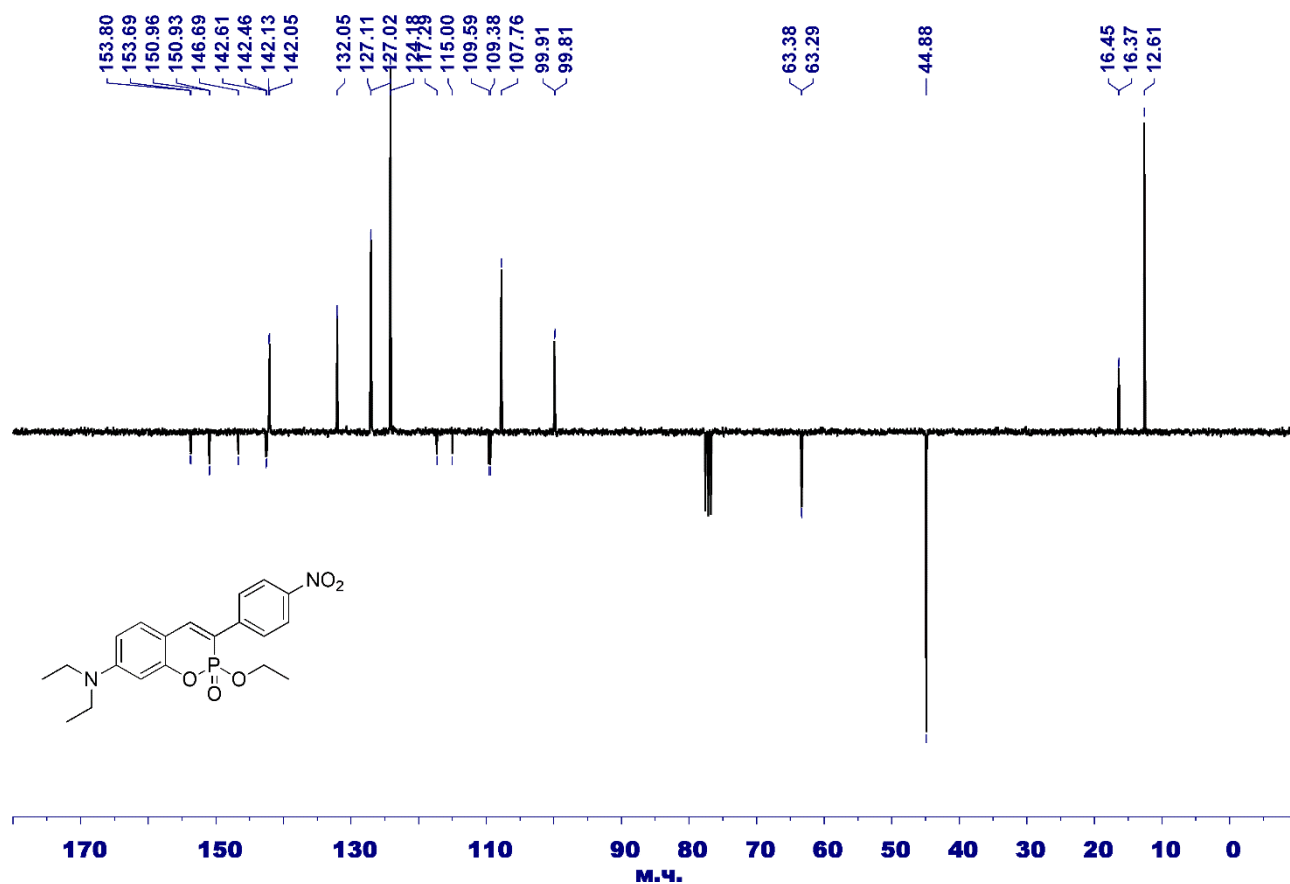
Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **4.8**

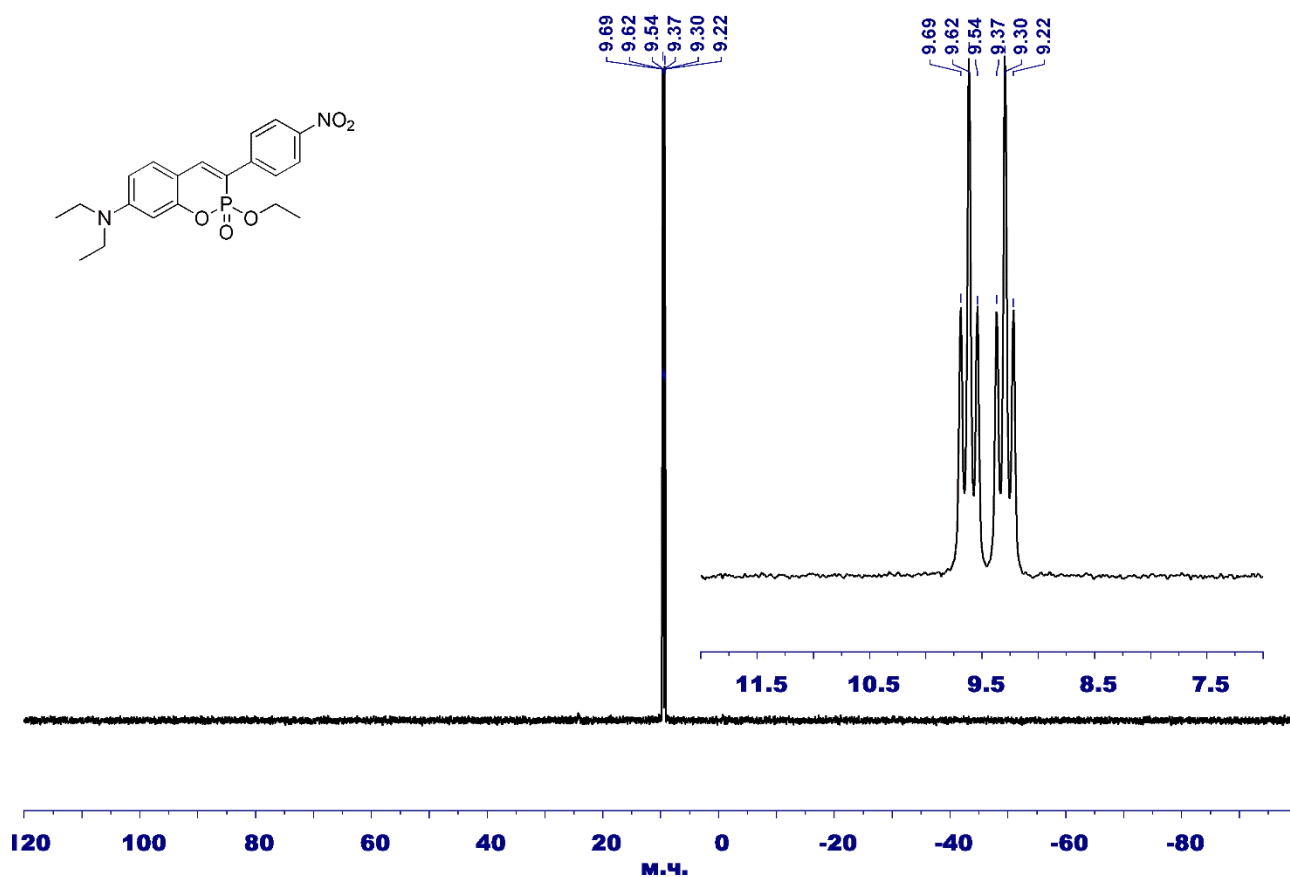
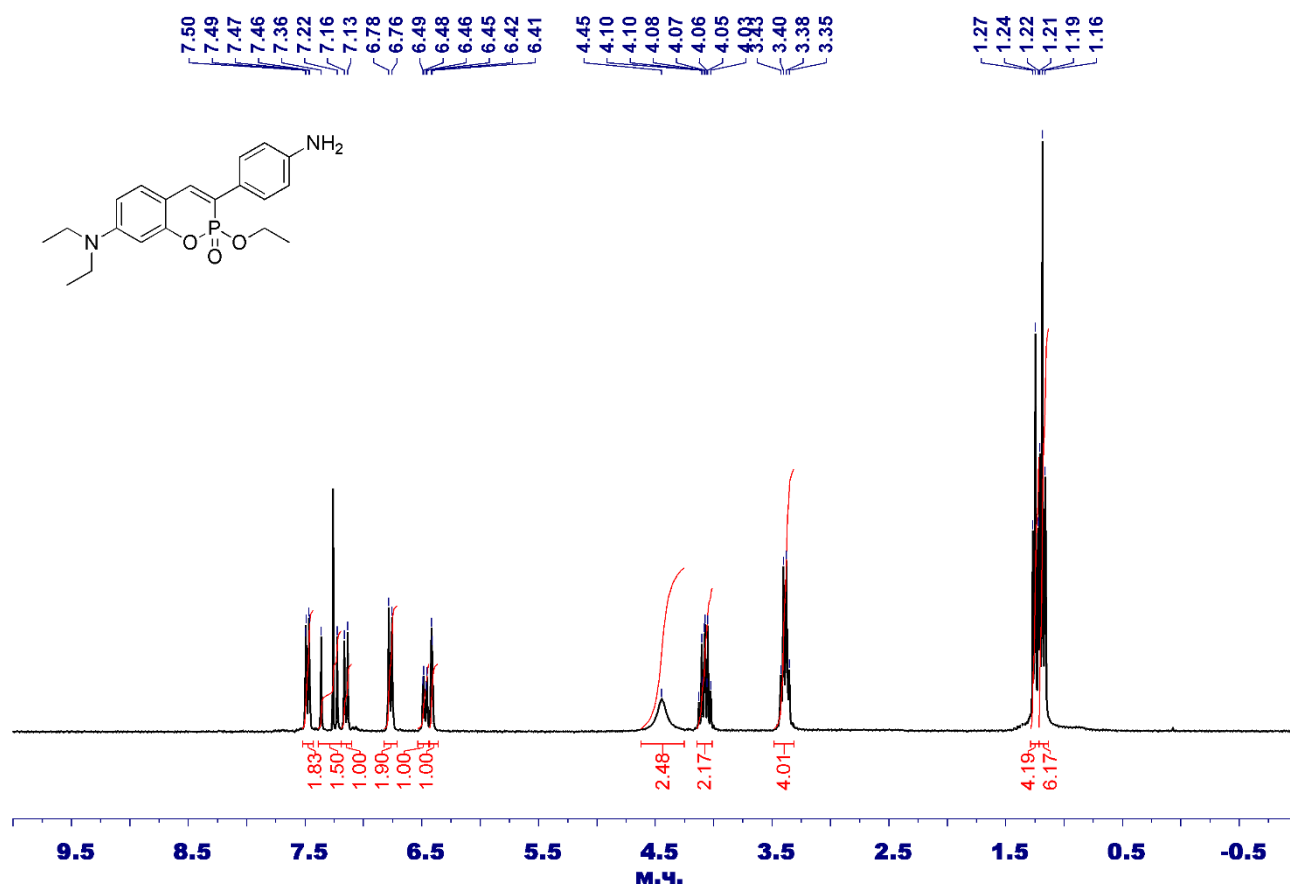
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H1A–C1–H1B	108,3	C15–C16–H16	121
H1A–C1–C2	109,8	C15–C16–C17	119(2)
H1A–C1–N1	109,8	H16–C16–C17	120
H1B–C1–C2	109,8	C16–C17–H17	119
H1B–C1–N1	109,7	C16–C17–C18	123(1)
C2–C1–N1	109,4(6)	H17–C17–C18	119
C1–C2–H2A	109,5	C17–C18–C19	117(1)
C1–C2–H2B	109,4	C17–C18–C21	121(1)
C1–C2–C3	110,7(8)	C19–C18–C21	122(1)
H2A–C2–H2B	108,1	C18–C19–H19	120
H2A–C2–C3	109,5	C18–C19–C20	120(1)
H2B–C2–C3	109,5	H19–C19–C20	120
C2–C3–H3A	109,8	C15–C20–C19	121(2)
C2–C3–H3B	109,8	C15–C20–H20	119
C2–C3–C4	109,3(8)	C19–C20–H20	120
H3A–C3–H3B	108	C18–C21–C22	114(1)
H3A–C3–C4	109,8	C18–C21–C25	129(1)
H3B–C3–C4	109,8	C22–C21–C25	117(1)
C3–C4–H4A	109,5	C21–C22–O3	128(1)

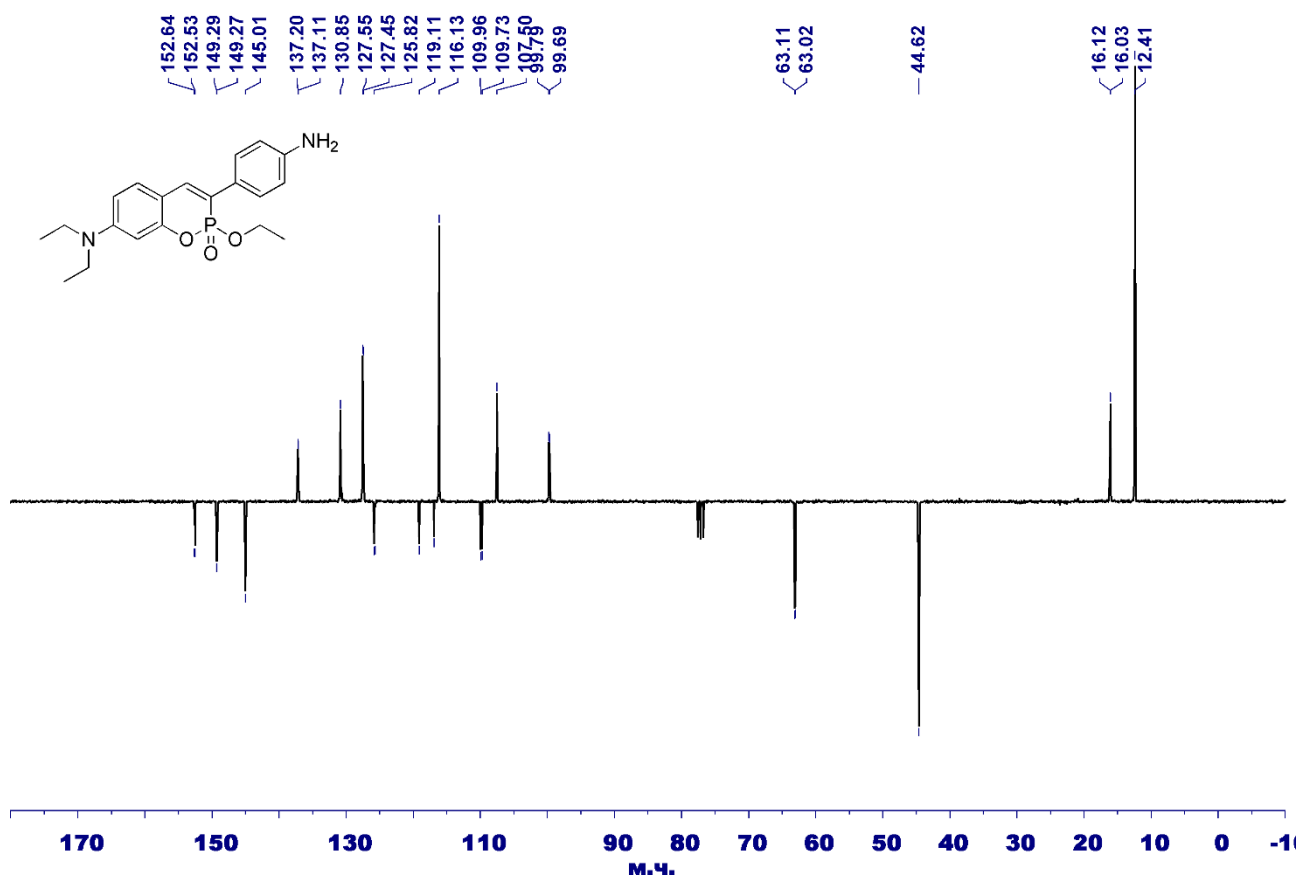
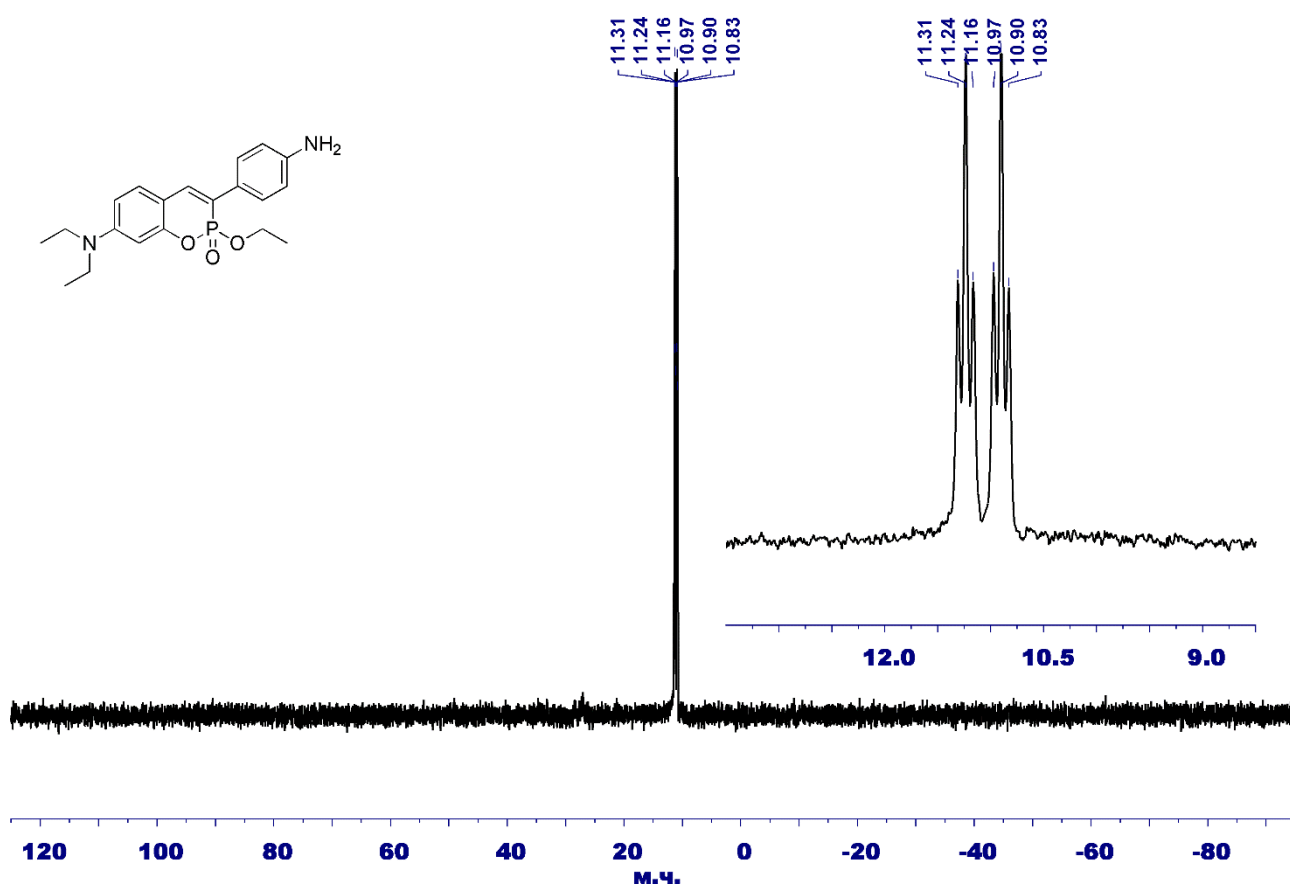
Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C3–C4–H4B	109,6	C21–C22–O4	115(1)
C3–C4–C5	110,7(8)	O3–C22–O4	117(1)
H4A–C4–H4B	108	C22–O4–C23	123(1)
H4A–C4–C5	109,5	O4–C23–C24	121(2)
H4B–C4–C5	109,4	O4–C23–C29	118(1)
C4–C5–H5A	109,5	C24–C23–C29	121(2)
C4–C5–H5B	109,5	C23–C24–C25	115(2)
C4–C5–N1	110,9(7)	C23–C24–C26	121(2)
H5A–C5–H5B	108	C25–C24–C26	123(2)
H5A–C5–N1	109,5	C21–C25–C24	127(2)
H5B–C5–N1	109,4	C21–C25–H25	116
H6A–C6–H6B	108,3	C24–C25–H25	116
H6A–C6–C7	109,8	C24–C26–H26	121
H6A–C6–N2	109,8	C24–C26–C27	118(2)
H6B–C6–C7	109,8	H26–C26–C27	121
H6B–C6–N2	109,7	C26–C27–H27	120
C7–C6–N2	109,3(6)	C26–C27–C28	120(2)
C6–C7–H7A	109,1	H27–C27–C28	120
C6–C7–H7B	109,1	C27–C28–C29	119(2)
C6–C7–C8	112,7(6)	C27–C28–N4	118(2)
H7A–C7–H7B	107,8	C29–C28–N4	123(2)
H7A–C7–C8	109	C23–C29–C28	120(2)
H7B–C7–C8	109	C23–C29–H29	120
C7–C8–H8A	110	C28–C29–H29	120
C7–C8–H8B	110	C28–N4–C30	117(3)
C7–C8–C9	108,8(6)	C28–N4–C32	126(3)
H8A–C8–H8B	108,3	C30–N4–C32	117(2)
H8A–C8–C9	110	N4–C30–H30A	105

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H8B-C8-C9	109,9	N4-C30-H30B	105
C8-C9-H9A	109,4	N4-C30-C31	128(2)
C8-C9-H9B	109,4	H30A-C30-H30B	106
C8-C9-C10	111,3(6)	H30A-C30-C31	105
H9A-C9-H9B	108	H30B-C30-C31	105
H9A-C9-C10	109,3	C30-C31-H31A	109
H9B-C9-C10	109,4	C30-C31-H31B	110
C9-C10-H10A	109,9	C30-C31-H31C	109
C9-C10-H10B	109,9	H31A-C31-H31B	110
C9-C10-N2	108,9(6)	H31A-C31-H31C	109
H10A-C10-H10B	108,2	H31B-C31-H31C	110
H10A-C10-N2	109,9	N4-C31-H32A	105
H10B-C10-N2	109,9	N4-C32-H32B	106
P1-C11-S1	121,6(4)	N4-C32-C33	126(2)
P1-C11-S2	109,1(4)	H32A-C32-H32B	106
S1-C11-S2	129,2(4)	H32A-C32-C33	106
H12-C12-C13	109,9	H32B-C32-C33	106
H12-C12-C14	110	C32-C33-H33A	109
H12-C12-S2	110	C32-C33-H33B	109
C13-C12-C14	111,5(7)	C32-C33-H33C	110
C13-C12-S2	109,3(5)	H33A-C33-H33B	109
C14-C12-S2	106,3(5)	H33A-C33-H33C	110
C12-C13-H13A	109,4	H33B-C33-H33C	110
C12-C13-H13B	109,5	C1-N1-C5	110,3(6)
C12-C13-H13C	109,5	C1-N1-P1	121,1(5)
H13A-C13-H13B	109,6	C5-N1-P1	126,3(5)
H13A-C13-H13C	109,5	C6-N2-C10	109,9(5)
H13B-C13-H13C	109,4	C6-N2-P1	120,8(4)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C12-C14-N3	112,9(7)	C10-N2-P1	121,0(4)
C12-C14-O2	120,8(7)	C11-P1-N1	108,7(3)
N3-C14-O2	126,2(8)	C11-P1-N2	103,5(3)
C14-N3-C15	126(1)	C11-P1-O1	107,2(3)
C14-N3-H3	120(4)	N1-P1-N2	106,3(3)
C15-N3-H3	111(4)	N1-P1-O1	111,4(3)
N3-C15-C16	120(2)	N2-P1-O1	119,1(3)
N3-C15-C20	120(2)	C11-S2-C12	102,8(4)
C16-C15-C20	120(2)		

Додаток 137. ¹H ЯМР спектр сполуки 4.11Додаток 138. ¹³C{¹H} ЯМР спектр сполуки 4.11

Додаток 139. ^{31}P ЯМР спектр сполуки 4.11Додаток 140. ^1H ЯМР спектр сполуки 4.12

Додаток 141. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки 4.12Додаток 142. ^{31}P ЯМР спектр сполуки 4.12

Результати РСД сполуки 4.11

Прилад	Bruker Кappa APEX II Quazar
Молекулярна формула	$C_{20}H_{23}N_2O_5P$
Молекулярна маса, M_r	402,37
Температура	193(2) К
Радіація	0,71073 Å (Mo K_{α})
Сингонія	Триклінна
Просторова група	$P\bar{1}$
a	7,4475(15) Å
b	16,234(3) Å
c	17,021(4) Å
α	103,808(7) °
β	101,286(8) °
γ	95,511(8) °
Об'єм елементарної комірки, V	1937,6(7) Å ³
Число молекул в комірниці, Z	4
Густина, ρ	1,379 г/см ³
Коефіцієнт абсорбції, μ	0,177 мм ⁻¹
$F(000)$	848
Розміри кристалу	0,18x0,08x0,06 мм
Вигляд кристалу	Червона пластинка
Межі кута Θ	1,26–27,1 °
Межі індексів	$-9 \leq h \leq 9$; $-20 \leq k \leq 20$; $-21 \leq l \leq 21$
Зібрані відображення/унікальні	29845/8453
Дані/ступені обмеження/параметри	8453/41/528
Коефіцієнт відповідності, F^2	1,084
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0824$; $wR = 0,2371$
R індекси для всіх даних	$R = 0,151$; $wR = 0,3093$
Дифракційні екстремуми	0,89 та -0,856 еÅ ⁻³

Значення довжин зв'язків у структурі сполуки **4.11**

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
C1–H1A	0,981	C6–C7	1,420(7)	C16–C17	1,367(6)
C1–H1B	0,98	C7–C8	1,415(5)	C16–N2	1,463(6)
C1–H1C	0,98	C7–N1	1,369(5)	C17–H17	0,95
C1–C2	1,508(7)	C8–H8	0,949	C17–C18	1,384(7)
C2–H2A	0,99	C8–C9	1,362(5)	C18–H18	0,95
C2–H2B	0,99	C9–H9	0,95	C19–H19A	0,991
C2–N1	1,467(5)	C9–C10	1,407(6)	C19–H19B	0,99
C3–H3A	0,98	C10–C11	1,438(5)	C19–C20	1,40(1)
C3–H3B	0,981	C11–H11	0,95	C19–O3	1,430(6)
C3–H3C	0,98	C11–C12	1,365(7)	C20–H20A	0,98
C3–C4	1,529(9)	C12–C13	1,480(5)	C20–H20B	0,981
C4–H4A	0,99	C12–P1	1,769(4)	C20–H20C	0,979
C4–H4B	0,991	C13–C14	1,397(6)	N2–O4	1,229(7)
C4–N1	1,452(6)	C13–C18	1,395(7)	N2–O5	1,217(5)
C5–C6	1,361(5)	C14–H14	0,95	O1–P1	1,598(3)
C5–C10	1,399(4)	C14–C15	1,378(7)	O2–P1	1,440(4)
C5–O1	1,395(5)	C15–H15	0,95	O3–P1	1,621(4)
C6–H6	0,95	C15–C16	1,388(7)		

Значення кутів між зв'язками в структурі сполуки **4.11**

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H1A–C1–H1B	109,6	C11–C12–P1	115,1(3)
H1A–C1–H1C	109,4	C13–C12–P1	121,3(3)
H1A–C1–C2	109,4	C12–C13–C14	120,9(4)
H1B–C1–H1C	109,6	C12–C13–C18	121,5(4)

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
H1B-C1-C2	109,5	C14-C13-C18	117,6(4)
H1C-C1-C2	109,4	C13-C14-H14	119
C1-C2-H2A	109	C13-C14-C15	122,0(5)
C1-C2-H2B	109	H14-C14-C15	119
C1-C2-N1	113,1(4)	C14-C15-H15	121
H2A-C2-H2B	107,8	C14-C15-C16	118,2(5)
H2A-C2-N1	108,9	H15-C15-C16	120,9
H2B-C2-N1	109	C15-C16-C17	121,7(5)
H3A-C3-H3B	109,4	C15-C16-N2	118,0(4)
H3A-C3-H3C	109,4	C17-C16-N2	120,2(4)
H3A-C3-C4	109,5	C16-C17-H17	120,4
H3B-C3-H3C	109,5	C16-C17-C18	119,3(5)
H3B-C3-C4	109,5	H17-C17-C18	120,3
H3C-C3-C4	109,5	C13-C18-C17	121,2(5)
C3-C4-H4A	109,1	C13-C18-H18	119,4
C3-C4-H4B	109,1	C17-C18-H18	119,4
C3-C4-N1	112,5(4)	H19A-C19-H19B	107,9
H4A-C4-H4B	107,8	H19A-C19-C20	109,2
H4A-C4-N1	109,1	H19A-C19-O3	109,2
H4B-C4-N1	109,2	H19B-C19-C20	109,3
C6-C5-C10	124,3(4)	H19B-C19-O3	109,3
C6-C5-O1	116,6(3)	C20-C19-O3	111,9(6)
C10-C5-O1	119,0(3)	C19-C20-H20A	109,5
C5-C6-H6	120,3	C19-C20-H20B	109,4
C5-C6-C7	119,5(4)	C19-C20-H20C	109,5
H6-C6-C7	120,2	H20A-C20-H20B	109,5
C6-C7-C8	117,1(4)	H20A-C20-H20C	109,4
C6-C7-N1	120,6(4)	H20B-C20-H20C	109,5

Кут	Значення, °	Кут	Значення, °
C8-C7-N1	122,3(4)	C2-N1-C4	115,7(4)
C7-C8-H8	119,2	C2-N1-C7	122,0(3)
C7-C8-C9	121,6(4)	C4-N1-C7	122,3(4)
H8-C8-C9	119,2	C16-N2-O4	116,9(4)
C8-C9-H9	119	C16-N2-O5	119,4(4)
C8-C9-C10	122,0(4)	O4-N2-O5	123,6(4)
H9-C9-C10	119	C5-O1-P1	123,9(2)
C5-C10-C9	115,5(3)	C19-O3-P1	120,2(3)
C5-C10-C11	122,1(3)	C12-P1-O1	105,7(2)
C9-C10-C11	122,4(4)	C12-P1-O2	120,1(2)
C10-C11-H11	116,5	C12-P1-O3	101,2(2)
C10-C11-C12	127,0(4)	O1-P1-O2	110,3(2)
H11-C11-C12	116,6	O1-P1-O3	104,0(2)
C11-C12-C13	123,5(4)	O2-P1-O3	114,1(2)