

На правах рукописи

Басалова –

БАСАЛОВА ОЛЕСЯ АЛЕКСЕЕВНА

**Амидные, аллильные и бис(тетраметилалюминатные) комплексы
редкоземельных элементов с амидинатными лигандами. Синтез, строение и
изучение каталитической активности в полимеризации изопрена и
циклических эфиров**

1.4.8 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

Научный руководитель: **Трифонов Александр Анатольевич**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Официальные оппоненты: **Негребцкий Вадим Витальевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии лечебного факультета, заведующий отделом медицинской химии и токсикологии НИИ трансляционной медицины «Российского национального исследовательского медицинского университета имени Н.И. Пирогова»

Ивченко Павел Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 22 декабря 2021 г. в 14:00 на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, копр. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1166> и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02, e-mail: gushchin4@yandex.ru

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор химических наук, профессор



Гущин А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Органические производные редкоземельных металлов в силу специфики их свойств находят разнообразное применение в органическом синтезе, гомогенном катализе, а также в создании новых функциональных материалов. Для Российской Федерации это особенно важно, поскольку она располагает одной из крупнейших в мире сырьевой базой редкоземельных металлов.

Одной из областей, где наиболее успешно применяются соединения лантаноидов, является полимеризация диеновых мономеров, в частности изопрена. Известно, что физико-механические свойства полиизопренов в значительной степени зависят от таких факторов, как молекулярная масса полимера, его полидисперсность, стереорегулярность строения, соотношение *1,4-цис*, *1,4-транс* и *3,4* звеньев в полимерной цепи. Особо важной задачей является разработка таких катализаторов, которые бы позволили получать полиизопрен, максимально приближенный по своим свойствам к натуральному.

Перспективной областью использования комплексов лантаноидов также является полимеризация с раскрытием цикла циклических эфиров, таких как лактид и ϵ -капролактон, которые получают из ежегодно возобновляемого растительного сырья. Биodeградируемость алифатических полиэфиров, создает предпосылки для создания природосберегающих технологий синтеза альтернативных получаемым из ископаемого сырья термопластиков. А биосовместимость полиэфиров обуславливает их перспективность для медицинских применений, в частности, для разработки новых шовных материалов, различных имплантатов, пролонгаторов действия лекарственных препаратов и т.д.

Наиболее эффективным методом обеспечения контроля над каталитической активностью металлокомплексов и над селективностью металл-катализируемых реакций является дизайн координационной сферы иона металла, конструирование лигандного окружения с определенной геометрией. В этой связи особую важность приобретает создание новых типов лигандов, обладающих определённым набором свойств в соответствии с задачами, для решения которых будут использованы синтезируемые комплексы. Амидинатные лиганды ($[RC(NR')_2]^-$) нашли широкое применение в координационной и металлоорганической химии редкоземельных элементов, и к настоящему моменту убедительно продемонстрирована перспективность применения их комплексов в гомогенном катализе и создании

новых функциональных материалов для высокотехнологичных отраслей промышленности. Амидинатные лиганды просты в получении, их стерические и электронные свойства могут быть легко модифицированы. Введение в боковую цепь амидинатной платформы групп, являющихся основаниями Льюиса и способных к координации на ион металла, может служить эффективным средством дизайна координационной сферы иона металла. Такие лиганды способны эффективно насыщать координационную сферу центрального иона металла, приводя к кинетической стабилизации комплекса. В присутствии субстрата координационная связь между металлом и донорной группой способна диссоциировать, освобождая сайт для его координации. По завершении каталитического цикла и выхода продукта реакции из сферы иона металла донорная группа, связанная с амидинатным остовом, снова занимает координационный сайт, восстанавливая геометрию каталитического центра.

Синтез новых комплексов лантаноидов, стабилизированных амидинатными лигандами, содержащими дополнительные донорные группировки в боковой цепи, которые бы позволили получать полимерные материалы с заданными свойствами, необходимыми для биомедицинской и фармацевтической промышленности, изучение координационных возможностей замещенных амидинатных лигандов в комплексах лантаноидов, изучение их каталитической активности в реакциях полимеризации изопрена и циклических эфиров, изучение влияния координационного окружения иона металла на каталитическую активность комплексов и селективность реакций является актуальной фундаментальной задачей.

Цель работы:

- Исследование особенностей координации ионов Ln(III) с тридентатными амидинатными лигандами, содержащими в боковой цепи основания Льюиса различной природы;
- Синтез новых типов диалогенидных, бис(амидных), бис(аллильных) и бис(тетраметилалюминатных) комплексов редкоземельных металлов, стабилизированных би- и тридентатными амидинатными лигандами;
- Исследование строения, реакционной способности и каталитической активности полученных соединений в реакциях полимеризации изопрена и циклических эфиров.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

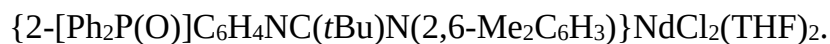
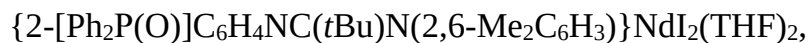
- Разработка методов синтеза и получение амида, содержащего 2,6-диметилфенильные заместители при атомах азота, а также несимметричных

амидинов, содержащих в боковой цепи C_6H_4OMe , $C_6H_4Ph_2P(O)$ и $C_6H_4Ph_2P(S)$ группы;

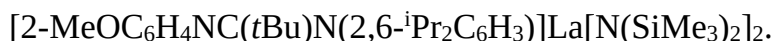
- Синтез дихлоридных и дийодидных комплексов неодима, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;
- Синтез серии бис(амидных) комплексов иттрия, неодима и лантана, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;
- Разработка методов синтеза и получение бис(аллильных) комплексов неодима, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;
- Синтез серии бис(тетраметилалюминатных) комплексов неодима, лантана и самария, содержащих различные би- и тридентатные амидинатные лиганды;
- Изучение каталитической активности дигалогенидных, бис(амидных), и бис(тетраметилалюминатных) комплексов редкоземельных элементов в реакциях полимеризации изопрена;
- Изучение каталитической активности бис(амидных), моно(аллильных) комплексов редкоземельных элементов в реакциях полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона.

Объекты и методы исследования

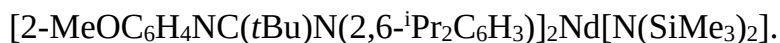
Дигалогенидные комплексы:



Бис(амидные) комплексы:



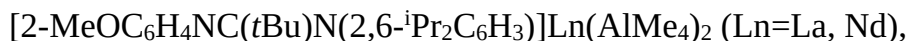
Моно(амидный) комплекс:



Моно(аллильный) комплекс:



Бис(тетраметилалюминатные) комплексы:



Изопрен, *rac*-лактид, ϵ -капролактон. Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР, масс-спектроскопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

заключается в следующем:

- Синтезированы и структурно охарактеризованы галогенидные, амидные, аллильные и бис(тетраметилалюминатные) комплексы Y, La, Nd и Sm с различными би- и тридентатными амидинатными лигандами;
- Было продемонстрировано, что хлоридные комплексы неодима с тридентатным амидинатным лигандом являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем {LNdCl₂/Borate (или iPrOH)/AlR₃}, позволяющими получать полиизопрен, содержащий до 99.4 % *цис*-1,4 звеньев, при этом иодидные аналоги оказались неактивны в полимеризации изопрена;
- Установлено, что бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана, содержащие амидинатные лиганды, являются универсальными катализаторами, способными инициировать как полимеризацию изопрена, так и полимеризацию *гас*-лактида;
- Показано, что моно(аллильный) комплекс неодима {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(Bu^t)N(2,6-Me₂C₆H₃)}₂Nd(C₃H₅) является эффективным катализатором полимеризации с раскрытием цикла рац-лактида и ε-капролактона и способен обеспечивать высокие выходы, высокие молекулярные массы и узкие значения индексов полидисперсности образующихся полимеров;
- Продemonстрировано, что бис(тетраметилалюминатные) комплексы неодима и лантана, стабилизированные как би-, так и тридентатными амидинатными лигандами, содержащими в боковой цепи донорные группы C₆H₄OMe, C₆H₄Ph₂P(O) и C₆H₄Ph₂P(S), являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе как двухкомпонентных, так и трехкомпонентных каталитических систем;
- Установлено, что активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима в полимеризации изопрена в составе двух- и трехкомпонентных систем в значительной мере определяется дентатностью амидинатного лиганда и природой содержащейся в нём дополнительной донорной группы.

На защиту выносятся следующие положения:

- Тридентатный амидинатный лиганд, содержащий в боковой цепи $C_6H_4Ph_2P(O)$ группу, позволяет получить мономерные дихлоридные и диiodидные комплексы неодима;
- Дихлоридный комплекс неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим в боковой цепи $C_6H_4Ph_2P(O)$ группу, является эффективным катализатором полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем $\{LNdCl_2/Borate \text{ (или } iPrOH)/AlR_3\}$, позволяющим получать полиизопрен, содержащий до 99.4 % *цис*-1,4 звеньев;
- Бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана, содержащие амидинатные лиганды, являются универсальными катализаторами, способными проявлять активность как в полимеризации изопрена, так и полимеризации *гас*-лактида;
- Бис(тетраметилалюминатные) комплексы неодима и лантана, стабилизированные амидинатными лигандами, являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена и способны инициировать полимеризацию как в составе двухкомпонентных, так и трехкомпонентных каталитических систем;
 - Активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима в полимеризации изопрена в составе двух- и трехкомпонентных систем в значительной мере определяется дентатностью амидинатного лиганда и природой содержащейся в нём дополнительной донорной группы.
- Моно(аллильный) комплекс неодима, содержащий амидинатный лиганд, является эффективным катализатором полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров и способен обеспечивать высокие выходы, высокие молекулярные массы и низкие значения индексов полидисперсности образующихся полилактида и полилактона.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии на всех этапах работы - в постановке цели и определении задач, планировании и проведении экспериментов, идентификации новых соединений, а также интерпретации результатов. ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), гель-проникающая хроматография и масс-спектры записаны к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены д.х.н. Фукиным Г.К. (ИМХ РАН).

Апробация результатов

Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 12 тезисах докладов. Материалы диссертации докладывались на XX, XXII, XXIII, XXIV Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2015, 2017, 2018, 2019 гг), XIX, XX Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2016, 2017 гг), Конференциях-конкурсах научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2016, 2017 гг), всероссийской конференции с международным участием «IV российский день редких земель» (Москва, 2018 г.), всероссийской конференции с международным участием «V российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2019 г.), конференции «ИНЭОС OPEN SELECT» (Москва, 2018 г.), международной конференции Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures) (Нижний Новгород, 2019 г.), международной конференции Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers (Москва, 2019г.).

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 182 наименований. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста и включает 8 таблиц, 55 схем и 14 рисунков.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Конкурсная поддержка работы

Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (18-43-520036 p_a, 17-03-00253 A), Российского Научного Фонда грант № 14-13-00742.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы.

Глава 1. Литературный обзор

Обзор посвящен анализу данных по синтезу, строению, реакционной способности и каталитической активности алкильных, амидных, хлоридных, боргидридных комплексов редкоземельных элементов с полидентатными амидинатными лигандами.

Глава 2. Результаты и их обсуждение

Для проведения исследования была выбрана серия би- и тридентатных амидинатных лигандов, содержащих различные заместители при атомах азота амидинатного фрагмента: 2,6-Me₂C₆H₃NC(tBu)NH-2,6-Me₂C₆H₃ (1), 2-MeOC₆H₄NC(tBu)NH(2,6-ⁱPr₂C₆H₃) (2), 2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NHC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃) (3), 2-[P(S)Ph₂]C₆H₄NHC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃) (4) (рис. 1).

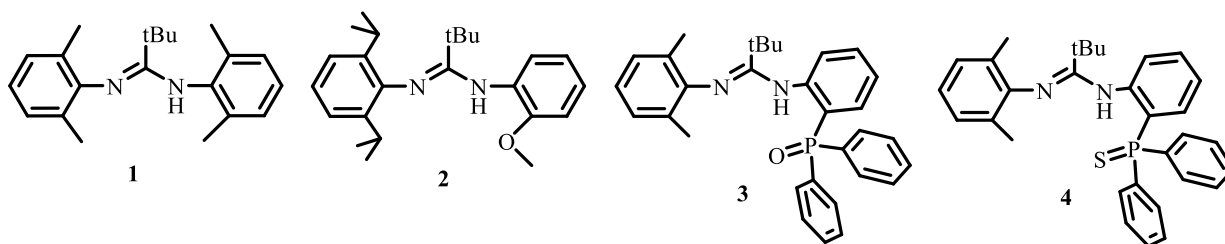


Рисунок 1. Амидины 1-4.

2.1 Дигалогенидные комплексы неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу 2-C₆H₄P(O)Ph₂ в боковой цепи

По обменной реакции амидината калия, полученного *in situ* из амидина 3 и КН, с NdI₃(THF)_{3.5} в ТГФ был синтезирован амидинатдийодидный комплекс неодима {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(Bu^t)N(2,6-Me₂C₆H₃)}NdI₂(THF)₂ (5) (Схема 2). Амидинатдихлоридный аналог {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(Bu^t)N(2,6-Me₂C₆H₃)}NdCl₂(THF)₂ (6) был синтезирован по реакции безводного хлорида неодима с амидинатом лития, полученного *in situ* из 3 и *n*BuLi (Схема 1).

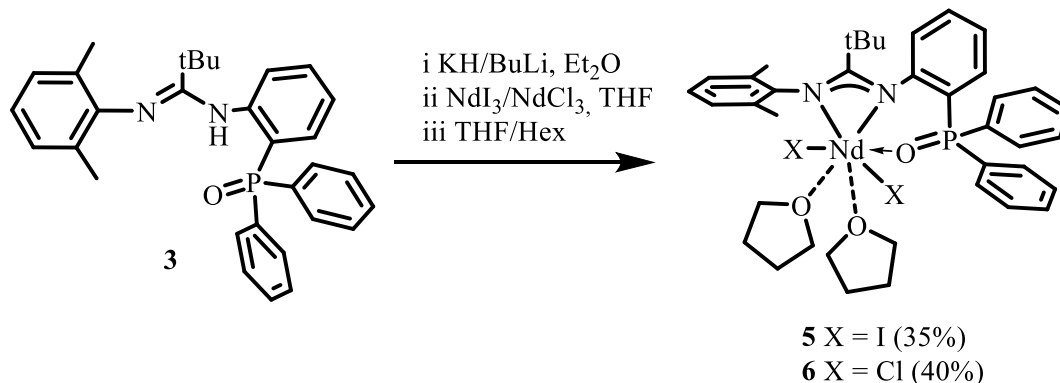


Схема 1.

Комплексы **5** и **6** мономерны. По данным РСА амидинатный лиганд является тридентатным за счёт координации с металлом двумя атомами азота и одним атомом кислорода (Рис.2). Использование объёмных тридентатных амидинатных лигандов, позволяет стабилизировать дигалогенидные комплексы лантаноидов и получать мономерные производные.

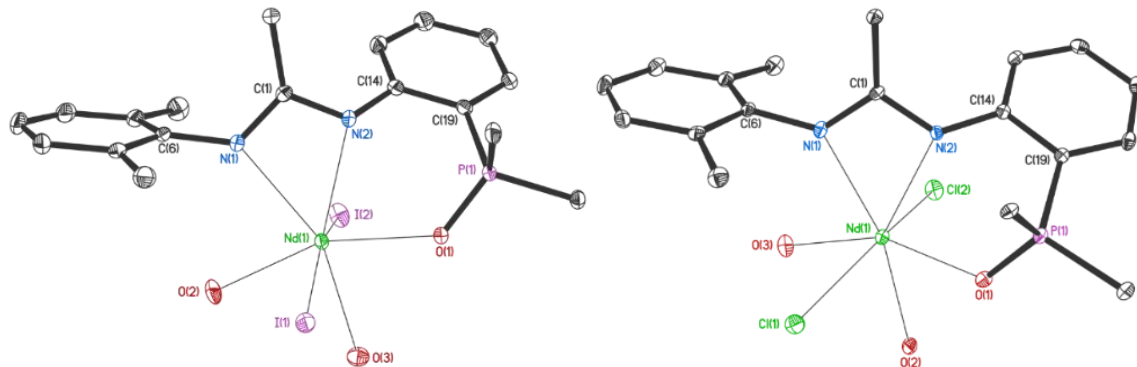


Рис 2. Молекулярная структура комплексов $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdI}_2(\text{THF})_2$ (**5**) и $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Bu}^t)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{NdCl}_2(\text{THF})_2$ (**6**).

2.2 Бис(амидные) комплексы иттрия, неодима, лантана с тридентатными амидинатными лигандами

По реакции элиминирования амина между амидином $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**) и $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ в ТГФ, был получен новый бис(амидный) комплекс лантана $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ (**7**) (Схема 2). Комплекс **7** был выделен в виде светло-желтых кристаллов с выходом 81%.

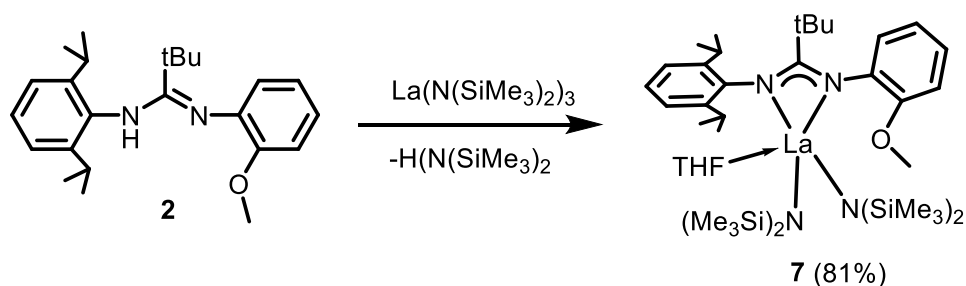


Схема 2.

Согласно данным РСА амидинатный лиганд координируется с ионом металла только двумя атомами азота, при этом, несмотря на высокую оксофильность ионов РЗЭ, не наблюдается координации атома кислорода группы MeO с ионом металла. При этом на центральный ион металла координирована одна молекула ТГФ (Рис.3).

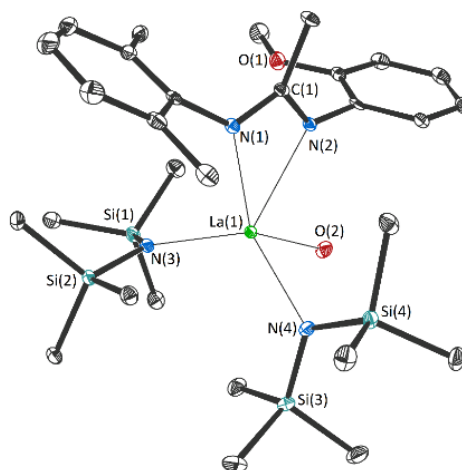


Рис 3. Молекулярная структура комплекса $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**7**).

Реакция эквимольных количеств амидина **2** и $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ в ТГФ вместо ожидаемого бис(амидного) комплекса независимо от соотношения реагентов приводит к образованию моно(амидного) комплекса $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**8**) (Схема 3). Кроме того, из реакционной смеси был выделен исходный $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ в количестве 25%.

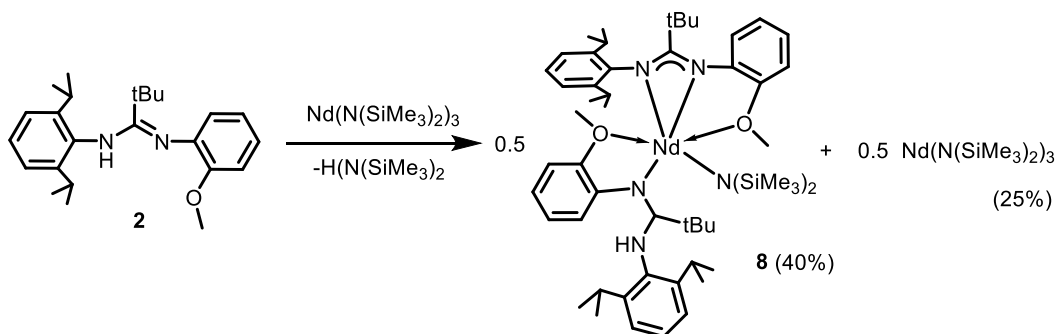


Схема 3.

Ион неодима в комплексе **8** координирован двумя амидинатными лигандами, причем, тип их координации различен. Один амидинатный лиганд тридентатный и координирован на ион металла двумя атомами азота по *N,N*- хелатному типу, а также одним атомом кислорода. Второй амидинатный лиганд является бидентатным и координирован на ион металла необычным способом по $k^2\text{-}N,O$ -типу одним из атомов азота амидинатного фрагмента и атомом кислорода анизольного заместителя. Второй атом азота этого амидинатного лиганда в связывании с металлом не участвует и направлен в противоположную сторону от металлоцентра.

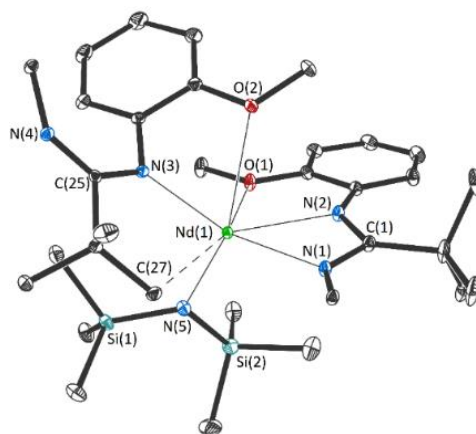


Рис 4. Молекулярная структура комплекса $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**8**).

По реакции $2\text{-[P(O)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**3**) и $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, La}$) в ТГФ была получена серия новых амидинатбисамидных комплексов РЗЭ $\{2\text{-[P(O)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ $\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{9})$, $\text{Nd}(\mathbf{10})$, $\text{La}(\mathbf{11})$ (Схема 4).

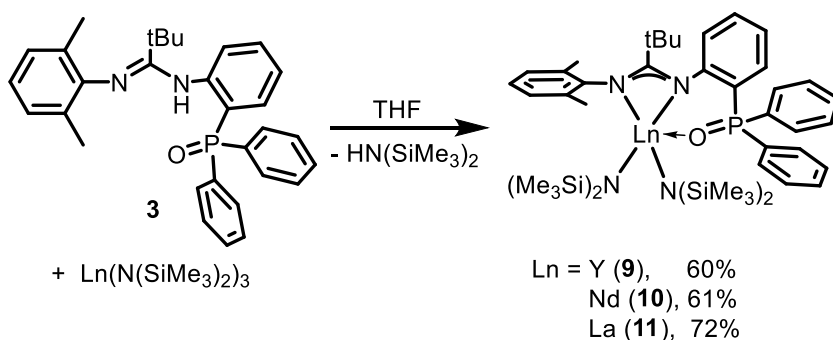


Схема 4.

Молекулярное строение комплексов **9-11** представлено на рисунке 5. Согласно данным РСА, комплексы **9-11** изоструктурны. Амидинатный лиганд является тридентатным и координируется на центральный ион металла двумя атомами азота и атомом кислорода $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ группы. Таким образом, при смене донорной группы в боковой цепи амидинатного лиганда с OMe на $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ группу кардинально меняется результат реакции и удается получить амидинатбис(амидные) производные лантаноидов.

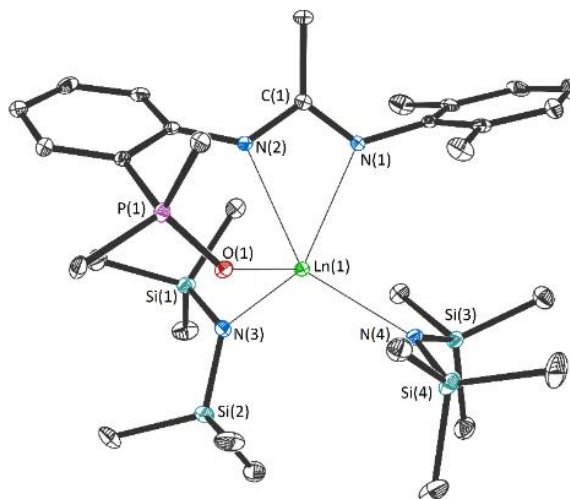


Рис 5. Молекулярные структуры комплексов $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ Ln = Y(**9**), Nd(**10**), La(**11**).

2.3 Моно(аллильный) комплекс неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ в боковой цепи

Реакция амидина **3** с $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$ в мольном соотношении 1:1 в смеси ТГФ/толуол (1:4) (Схема 5) приводит к образованию светло-зеленых кристаллов моно(аллильного) комплекса $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (**12**) с выходом 42%. Вероятно, образуется неустойчивый бис(аллильный) комплекс, который симметризуется с образованием моно(аллильного) комплекса **12** и исходного трис(аллильного) комплекса неодима. Из реакционной смеси был выделен исходный трис(аллильный) комплекс неодима с выходом 20%.

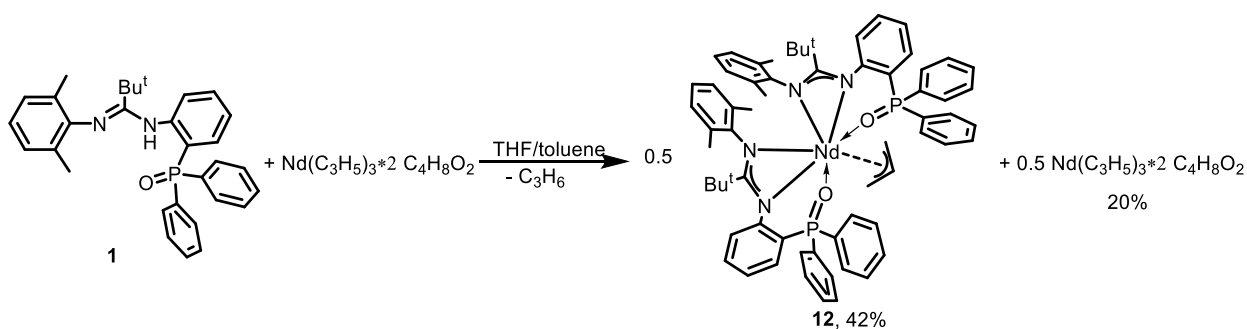


Схема 5.

Согласно данным РСА в **12** оба амидинатных лиганда тридентатные (Рис. 6). Нужно отметить, что в отличие от комплекса **8**, содержащего два анизол-замещенных амидинатных лиганда, имеющих различные типы координации, в комплексе **12** оба $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ -замещенных амидинатных лиганда координированы с ионом металла одинаковым образом.

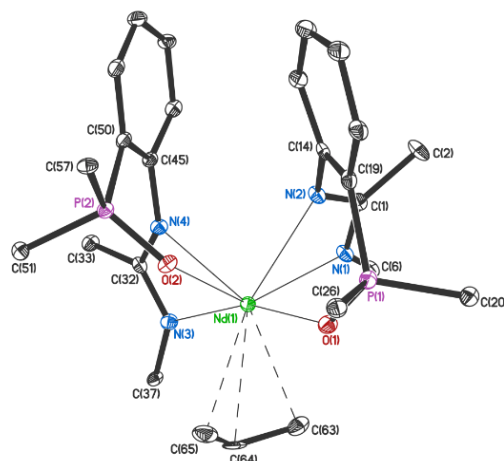


Рис 6. Молекулярная структура комплекса $\{2\text{-}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (**12**).

2.4 Бис(тетраметиалюминатные) комплексы лантаноидов с би- и тридентатными амидинатными лигандами

Реакции $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) с эквимольным количеством амидина $[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{=NC}(\text{tBu})\text{NH-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ (**1**) приводят к образованию соответствующих бис(тетраметиалюминатных) комплексов $[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{tBu})\text{N-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La}$ (**13**), Nd (**14**)) с хорошими выходами (81 и 75 % соответственно) (Схема 6). Комплексы **13** и **14** выделены в виде чрезвычайно чувствительных к воздуху и влаге желтых (**13**) или зеленых (**14**) кристаллов. Соединения хорошо растворимы в ТГФ, толуоле и гексане, устойчивы в растворе при -25°C в течение месяца и не устойчивы при комнатной температуре.

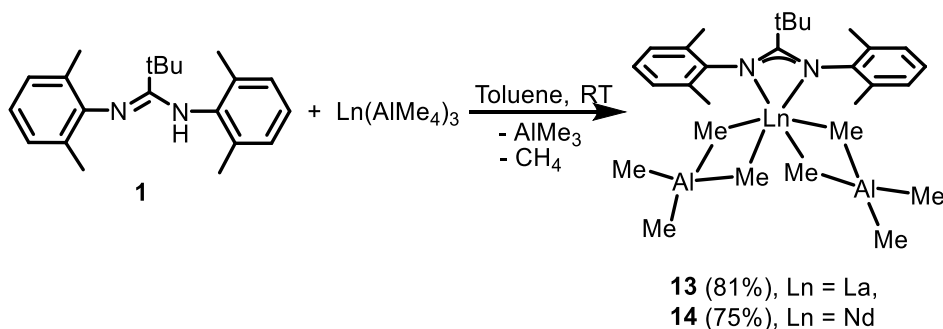


Схема 6.

Согласно данным РСА, катион Nd^{3+} в **14** связан с двумя атомами азота хелатного амидинатного лиганда, а также одной κ^2 - и одной κ^3 -координированными тетраметилалюминатными группами (Рис. 7).

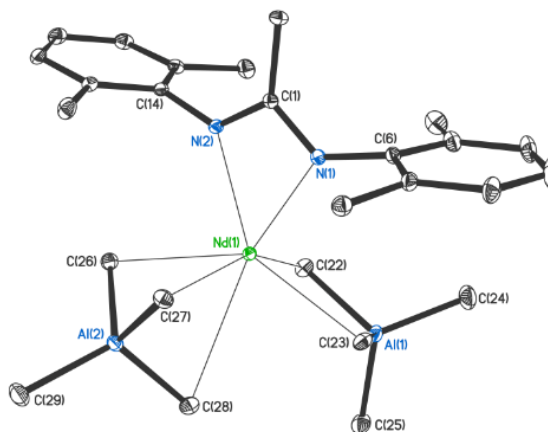
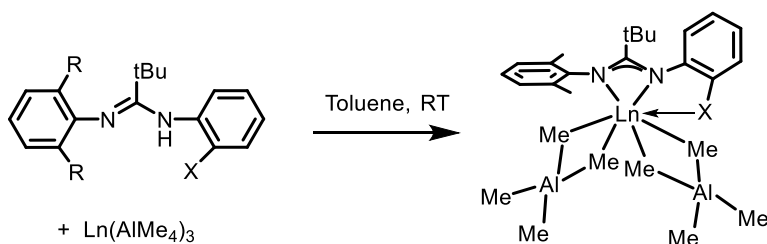


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса $[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{tBu})\text{N-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_2$ (**14**).

С целью изучения влияния дополнительных донорных групп в скелете амидинатного лиганда на строение комплексов и их каталитическую активность в полимеризации изопрена были проведены реакции $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) с эквимольными количествами тридентатных амидинов $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ (**2**) и $2\text{-[P(X)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ($\text{X} = \text{O}$ (**3**), **S**(**4**)). Была получена серия новых бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов, содержащих объемные тридентатные амидинатные лиганды с донорными группами в боковой цепи $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**15**), **Nd** (**16**), $\{2\text{-[P(X)Ph}_2\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**17**), **Nd** (**18**), **Sm** (**19**), $\text{X} = \text{O}$; $\text{Ln} = \text{La}$ (**20**), **Nd** (**21**), $\text{X} = \text{S}$) (Схема 7). Комплексы **15** - **21** чрезвычайно чувствительны к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимы в ТГФ, толуоле и гексане, устойчивы в растворе при -25°C в течение месяца и не устойчивы при комнатной температуре. В растворе C_6D_6 устойчивы при комнатной температуре в течение 30 минут, при -25°C в течение 2 часов.



$\text{Ln} = \text{La}$ (**15**) 86%, **Nd** (**16**) 74%, $\text{R} = ^i\text{Pr}$, $\text{X} = \text{MeO}$
 $\text{Ln} = \text{La}$ (**17**) 58%, **Nd** (**18**) 54%, **Sm** (**19**) 56%, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}$
 $\text{Ln} = \text{La}$ (**20**) 77%, **Nd** (**21**) 69%, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PS}$

Схема 7.

Соединения **15** - **21** имеют сходное строение, ион лантаноида координирован с ионом металла двумя атомами азота амидинатного лиганда, гетероатомом дополнительной группы и четырьмя атомами углерода двух $\kappa^2\text{-(AlMe}_4\text{)}$ групп (Рис.

8). В отличие от комплекса **14**, где одна из тетраметилалюминатных групп координирована по κ^3 -типу, в комплексах **15** – **21** все тетраметилалюминатные группы координированы по κ^2 -типу.

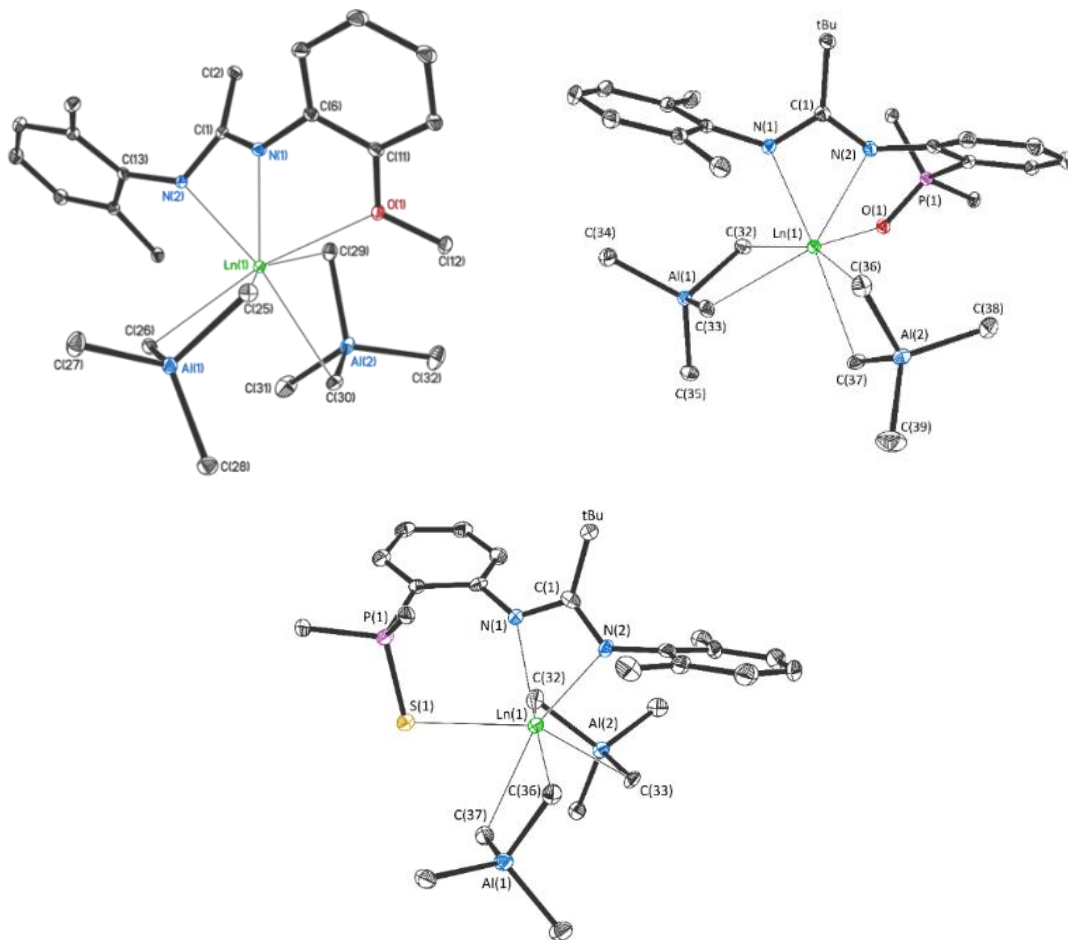


Рис. 8. Молекулярные структуры комплексов [2-MeOC₆H₄NC(tBu)N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)]Ln(AlMe₄)₂ (Ln=La (**15**), Nd (**16**)), {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)}Ln(AlMe₄)₂ (Ln=La (**17**), Nd (**18**), Sm (**19**)), {2-[P(O)Ph₂]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)}Ln(AlMe₄)₂ (Ln=La (**20**), Nd (**21**)).

2.5. Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе диалогенидных комплексов неодима с тридентатным амидинатным лигандом

Полимеризация изопрена была изучена в растворе толуола при комнатной температуре. Трехкомпонентная система на основе комплекса {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(Bu^t)N(2,6-Me₂C₆H₃)}NdCl₂(THF)₂ (**6**) (6/Al*i*Bu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], мольное соотношение 1:10:1) оказалась способной катализировать полимеризацию изопрена, обеспечивая при комнатной температуре за 24 часа 38% конверсию 1000 эквивалентов мономера. Для полученного полимера характерна уширенная полидисперсность ($M_w/M_n = 4.46$), высокая молекулярная масса (до 413.0×10^3) и

очень высокое содержание *цис*-1,4 звеньев (99.4 %). Стереоспецифичность реакции полимеризации, обеспечиваемая системой на основе комплекса **6**, является одним из лучших результатов, известных к настоящему времени. Системы (**6**)/AlR₃/PrⁱОН также инициируют полимеризацию изопрена. При этом наблюдалось заметное возрастание каталитической активности: при загрузке 1000 эквивалентов мономера за 24 ч конверсия составила уже 63–75 %. Полученные полимеры при этом также демонстрируют уширенное молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 4.34$) и очень высокие значения молекулярных масс (до 2217.0×10^3). *Цис*-1,4 селективность систем при этом сохраняется на высоком уровне (97.8 %).

Интересно, что системы на основе дийодидного аналога 5/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/AlⁱBu₃ не инициируют полимеризацию изопрена.

2.6. Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе амидных комплексов лантаноидов с тридентатными амидинатными лигандами

Полимеризация изопрена была изучена в растворе толуола при комнатной температуре. Обнаружено, что при использовании трехкомпонентных систем на основе комплекса лантана [2-MeOC₆H₄NC(tBu)N(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)]La[N(SiMe₃)₂]₂ (**7**) (**7**/AlR₃/борат (борат: [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] или [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], AlR₃: AlⁱBu₃, AlⁱBu₂H, AlMe₃; мольное соотношение 1:10:1)) независимо от природы бората, количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера в полимер достигается за 24 ч, а полученные полимеры характеризуется высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев (до 95%), уширенным молекулярно-массовым распределением (4.09-7.09). Полимеры с высокими молекулярными массами удается получить на трехкомпонентных системах **7**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]; [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]/AlⁱBu₃, AlMe₃ ($64.9-133.1 \times 10^3$), тогда как при использовании AlⁱBu₂H в качестве сокатализатора молекулярные массы образующихся полимеров заметно ниже ($16.2-53.5 \times 10^3$).

Комплексы {2-[(P(O)Ph₂)C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)]Ln[N(SiMe₃)₂]₂ Ln = Y (**9**), Nd (**10**), La (**11**)) инициируют полимеризацию 1000 эквивалентов мономера изопрена в полимер в составе трехкомпонентных систем **9-11**/AlR₃/([Ph₃C][B(C₆F₅)₄]; [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], AlR₃: AlⁱBu₃, AlⁱBu₂H) (1:1:10) за время от 1-24ч. Полученные полимеры характеризуются достаточно широкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.69-9.46$) и высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев до 89%, а также умеренными молекулярными массами ($10.0-42.5 \times 10^3$). Использование 1 эквивалента AlⁱBu₂H, в трехкомпонентных системах, независимо от природы бората, приводит к некоторому увеличению активности систем, а главное, к образованию полиизопрена с узким молекулярно-массовым распределением

($M_w/M_n = 1.21-1.58$) и высокими молекулярными массами ($55.5-134.1 \times 10^3$). Системы на основе комплекса лантана **11**, содержащего $C_6H_4Ph_2P(O)$ группу, демонстрируют меньшую активность и худшую селективность по сравнению с комплексом лантана **7** с заместителем C_6H_4OMe . Такая разница, скорее всего, связана с отсутствием координации метокси группы лиганда, в комплексе **7**, на центральный атом металла.

2.7. Полимеризация изопрена, инициируемая каталитическими системами на основе бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов с амидинатными лигандами

Полимеризация изопрена (толуол, комнатная температура) в присутствии бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов **13-21** проходит и на двухкомпонентных системах **13-21**/борат (борат: $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ или $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$), чего не наблюдалась для ранее описанных хлоридных или амидных комплексов. Двухкомпонентные системы на основе комплексов **13-21** оказались эффективными катализаторами полимеризации изопрена, позволяющими получать, преимущественно, *цис*-1,4 полиизопрен, с содержанием звеньев до 99%, и несколько уширенным молекулярно-массовым распределением (1.15-5.69). Во всех случаях независимо от лиганда комплексы неодима проявляют более высокую каталитическую активность и 1,4-*цис*-селективность, чем комплексы лантана. Например, в случае комплекса неодима **14**, содержащего бидентатный амидинатный лиганд, конверсия 1000 экв. мономера в полимер достигается за 5 минут, полимер при этом характеризуется содержанием *цис*-1,4 звеньев равным 82%. Присутствие донорных групп (OMe , $Ph_2P(O)$, $Ph_2P(S)$) в амидинатном лиганде во всех случаях резко снижает каталитическую активность комплексов. Конверсия, равная 100%, на комплексах с бидентатным лигандом достигается за время от 5 минут до 2 часов, тогда как на комплексах с тридентатным амидинатным лигандом для этого требуется 24 ч. Активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима с донорными группами, являющимися жесткими основаниями Льюиса (OMe , $Ph_2P(O)$), ниже по сравнению с комплексом, содержащим амидин с мягким основанием Льюиса $Ph_2P(S)$.

Были также исследованы и трёхкомпонентные системы **13-21**/ AlR_3 /борат (борат: $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ или $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$; AlR_3 : Al^iBu_3 , Al^iBu_2H , $AlMe_3$). Было интересно исследовать, будут ли в данной ситуации алюминийорганические соединения играть только роль передатчика цепи в процессе полимеризации, или также будут изменять геометрию и природу каталитических центров, приводя к образованию полимеров с другими свойствами и характеристиками.

Обнаружено, что полимеризация протекает значительно быстрее на трехкомпонентных каталитических системах **13-21**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/nAlR₃, по сравнению с бинарными **13-18**, **20-21**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]. Например, системы **13-16**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/AlⁱBu₃ (молярное соотношение 1:1:10) обладают высокой каталитической активностью и позволяют превратить 1000 эквивалентов мономера в полимер с конверсией 90–100% в течение 5–10 мин. Но при этом на трехкомпонентных системах **13-21**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/10AlⁱBu₃ снижается *цис*-1,4 селективность (содержание *цис*-1,4 звеньев составляет от 50.8% до 91.8%) по сравнению с двухкомпонентными системами, однако значительно снижаются индексы полидисперсности (1.17-3.63), а молекулярные массы имеют умеренные значения (29.9-793.3×10³). При использовании трехкомпонентных систем **13-16**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/1AlⁱBu₂H скорость полимеризации, *цис*-1,4 селективность и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров практически не ртличаются от двухкомпонентных систем **13-16**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]. А для систем **17-21**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/1AlⁱBu₂H, содержащих комплексы с лигандами, имеющими объемные донорные группы в боковой цепи, время реакции снижается с 24 часов до 1-2. *Цис*-1,4 селективность остается сравнимой с системами, содержащими 10AlⁱBu₃ в качестве сокатализатора (49.1-94.0% содержание *цис*-1,4 звеньев), к тому же уменьшаются и индексы полидисперсности (1.13-2.57), и молекулярные массы (31.8-100.3×10³). В случае, использования AlMe₃ в качестве сокатализатора **13-19**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/10AlMe₃ увеличивается время полимеризации до 24ч в большинстве случаев. *Цис*-1,4 селективность незначительно снижается в сравнении с двухкомпонентными системами и трехкомпонентными, содержащими AlⁱBu₃, AlⁱBu₂H в качестве сокатализатора (содержание *цис*-1,4 звеньев 49.3-82.8%). Кроме того, увеличиваются значения индексов полидисперсности (1.51-5.99), а молекулярные массы остаются на уровне других трехкомпонентных систем (48.8-279.3×10³). Трехкомпонентные системы, содержащие комплексы **20-21** с тридентатным лигандом с группой Ph₂P=S, оказались совершенно инертными в полимеризации изопрена.

2.8. Полимеризация *гас*- лактида, инициируемая бис(амидными) комплексами лантаноидов с тридентатным амидинатным лигандом

Алифатические полиэфиры являются перспективным классом биосовместимых и биоразлагаемых полимерных материалов, которые благодаря своим физико-механическим свойствам находят все большее применение в медицине.

Бис(амидные) комплексы лантаноидов являются универсальными катализаторами, способными инициировать не только полимеризацию изопрена, но

и циклических эфиров. Комплексы $\{2-[P(O)Ph_2]C_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}Ln[N(SiMe_3)_2]_2$ $Ln = Y$ (**9**), Nd (**10**), La (**11**) оказались эффективными катализаторами полимеризации *rac*-лактида в мягких условиях, позволяющими достичь количественной конверсии 100-500 эквивалентов мономера (толуол, 25 °С, $[LA] = 1,0$ моль/л) за 30 мин. Полученные полилактиды обладают атактической микроструктурой. Молекулярные массы полимеров существенно превышают теоретически рассчитанные, что, связано с медленным иницированием. С целью обеспечения контроля над процессом полимеризации был проведен ряд каталитических тестов, в которых иницирование полимеризации осуществлялось бисамидными комплексами **9-11** в присутствии *i*PrОН. При добавлении *i*PrОН происходит образование соответствующих амидинаталкосидов, содержащих более нуклеофильную *i*PrО группу, что должно привести к выравниванию скоростей стадий иницирования и роста цепи. Кроме того, *i*PrОН способен выступать в роли передатчика цепи. Добавление одного эквивалента *i*PrОН к реакционной смеси приводит к некоторому понижению M_n , однако практически не влияет на полидисперсность. В присутствии 3-20 эквивалентов изопропилового спирта скорость полимеризации остаётся высокой. При этом, значения молекулярных масс, как и ожидалось, убывают с ростом концентрации изопропанола. Полученные полимеры характеризуются достаточно узкой полидисперсностью (1.30-1.90).

Глава 3. Экспериментальная часть

Данная глава посвящена описанию методик синтеза и методов исследования.

Выводы

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы:
 - Серия мономерных диалогенидных комплексов неодима с тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу $C_6H_4Ph_2P(O)$ в боковой цепи;
 - Моно(аллильный) комплекс неодима с тридентатными амидинатными лигандами, содержащим группу $C_6H_4Ph_2P(O)$ в боковой цепи;
 - Серия бис(амидных) комплексов Y , Nd , La с различными тридентатными амидинатными лигандами, содержащим группу C_6H_4OMe или $C_6H_4Ph_2P(O)$ в боковой цепи;
 - Серия бис(тетраметилалюминатных) комплексов Sm , Nd , La с различными би- и тридентатными амидинатными лигандами.
2. Исследованы особенности координации моноанионных би- и тридентатных амидинатных лигандов, содержащих в боковой цепи донорные группы различной

природы: C_6H_4OMe , $C_6H_4Ph_2P(O)$, $C_6H_4Ph_2P(S)$ на ионы $Ln(III)$ в хлоридных, амидных, аллильных и бис(тетраметил)алюминатных комплексах.

3. Установлено, что дихлоридные комплексы неодима с тридентатным амидинатным лигандом являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных каталитических систем $\{LNdCl_2/Borate \text{ (или } iPrOH)/AlR_3\}$, позволяющими получать полиизопрен, содержащий до 99.4 % *цис*-1,4 звеньев.

4. Установлено, что бис(тетраметилалюминатные) комплексы неодима и лантана, стабилизированные амидинатными лигандами, являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена и способны инициировать полимеризацию изопрена в составе как двухкомпонентных $cat / borate$, так и трехкомпонентных каталитических систем $cat / borate / AlR_3$, с получением полиизопрена, содержащего до 99% *цис*-1,4 звеньев при комнатной температуре.

5. Установлено, что активность бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантана и неодима в полимеризации изопрена в составе двух- и трехкомпонентных систем возрастает при переходе от комплексов, содержащих тридентатный амидинатный лиганд с донорными группами, являющимися жесткими основаниями Льюиса (C_6H_4OMe , $C_6H_4Ph_2P(O)$) к комплексам, содержащим амидин с мягким основанием Льюиса $C_6H_4Ph_2P(S)$, и к бидентатному амидинатному лиганду, не содержащему оснований Льюиса.

6. Установлено, что бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана, стабилизированные различными амидинатными лигандами, содержащими группы C_6H_4OMe и $C_6H_4Ph_2P(O)$ в боковой цепи, являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена в составе трехкомпонентных систем $cat. / borate / AlR_3$, позволяющими получать полиизопрен с содержанием *цис*-1,4 звеньев 89% с полной конверсией мономера в полимер за 1 час. Кроме того, бис(амидные) комплексы иттрия, неодима и лантана стабилизированные тридентатным амидинатным лигандом, содержащим группу $C_6H_4Ph_2P(O)$ являются эффективными катализаторами полимеризации *гас*-лактида в мягких условиях.

7. Показано, что моно(аллильный) комплекс неодима, стабилизированный амидинатным лигандом, является эффективным катализатором полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров и способен обеспечивать высокие выходы, высокие молекулярные массы и низкие значения индексов полидисперсности образующегося полилактида и поли-ε-капролактона.

Список публикаций по теме диссертации

1. Linnikova O. A., Tolpygin A. O., Glukhova T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(amido) rare-earth complexes coordinated by tridentate amidinate ligand: synthesis, structure and catalytic activity in the polymerization of isoprene and rac-lactide // RSC Adv. - 2016. - 6. P. 17913–17920.
2. Линникова О. А., Толпыгин А. О., Ковылина Т. А., Черкасов А. В., Фукин Г. К., Трифонов А. А. Дигалогенидные комплексы неодима с тридентатным амидинат-фосфиноксидным лигандом: синтез, строение, каталитическая активность в полимеризации изопрена // Известия Академии наук. Серия химическая - 2019. - 68. P. 32-39.
3. Линникова О. А., Толпыгин А. О., Ковылина Т. А., Черкасов А. В., Фукин Г. К., Трифонов А. А. Монохлоридный и моноаллильный комплексы неодима {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(But)N(2,6-Me₂C₆H₃)}₂NdR (R = Cl, CH₂CH=CH₂) с тридентатным амидинатным лигандом в катализе полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров // Известия Академии наук. Серия химическая - 2020. - 6. P. 1114-1121
4. Basalova O. A., Tolpygin A. O., Kovylyina T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Trifonov A. A. Bis(tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes Supported by Bi- and Tridentate Amidinate Ligands: Performance in Isoprene Polymerization // Organometallics - 2021. - 40. P. 979–988.
5. Basalova O. A., Tolpygin A. O., Kovylyina T. A., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Bis(tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes Supported by Amidinate Ligands with a Pendant Ph₂P=X (X = O, S) Group: Application in Isoprene Polymerization // Organometallics - 2021. - 40. P. 2567–2575.
6. Линникова О.А., Толпыгин А.О., Глухова Т.А., Черкасов А.В., Трифонов А.А., Диамидные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации изопрена и *rac*-лактида // XIX Всероссийская Конференция Молодых Учёных-Химиков, тезисы докладов, 2016, 81
7. Линникова О.А., Толпыгин А.О., Черкасов А.В., Трифонов А.А., Диамидные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным лигандом [2-(P(O)Ph₂)PhNC(*t*Bu)(2,6-Me₂C₆H₃)]⁻. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации *rac*-лактида // XX Нижегородская Сессия Молодых Ученых, тезисы докладов, 2015, 91-92
8. Линникова О. А., Толпыгин А. О., Черкасов А. В., Трифонов А. А., (Бис)амидные и (бис)тетраметилалюминатные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации изопрена // Сборник тезисов: Конференция-конкурс научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров, 2016, 49-50

9. О. А. Линникова, А.О. Толпыгин, А.А. Трифонов, Комплексы редкоземельных металлов с тридентатным амидинатным лигандом в катализе контролируемой полимеризации изопрена // XXII Нижегородская Сессия Молодых Ученых, тезисы докладов, 2017, 104
10. О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов, Комплексы редкоземельных металлов с тридентатным амидинатным лигандом в катализе контролируемой полимеризации изопрена // Сборник тезисов: Конференция-конкурс научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров, 2017, 169-170
11. О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов, Бис(тетраметилалюминатные) и бис(толуидиновые) комплексы трехвалентных лантаноидов в катализе контролируемой полимеризации изопрена // Сборник тезисов: РДРЗ-2018 IV Всероссийская Конференция с международным участием «IV Российский День Редких Земель», 2018, 73-74
12. О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов, Бис(тетраметилалюминатные) комплексы редкоземельных элементов с амидинатным лигандом в катализе контролируемой полимеризации изопрена // XXIII Нижегородская Сессия Молодых Ученых, 2018, 76-77
13. О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов, Комплексы редкоземельных металлов с полидентатными амидинатными лигандами в катализе контролируемой полимеризации изопрена // Сборник тезисов: «ИНЭОС OPEN SELECT», 2018, 252-253
14. О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов, Бис(тетраметилалюминатные) и бис(N, N-диметил-о-толуидиновые) комплексы лантаноидов с полидентатными амидинатными лигандами. Синтез, строение и изучение каталитической активности // Сборник тезисов: РДРЗ-2019 V Всероссийская Конференция с международным участием «V Российский День Редких Земель», 2019, 59-60
15. О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов, Бис(тетраметилалюминатные) комплексы редкоземельных элементов с амидинатными лигандами. Синтез, строение, изучение каталитической активности // 24 Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки): материалы докладов. – Нижний Новгород: НРЛ, 2019. – стр. 155–156
16. О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов, Complexes of rare-earth metals with polydentate amidinate ligands as a catalysts of controlled isoprene polymerization // ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures), “Book of abstracts”, September, 16-21, 2019, Nizhny Novgorod, Russia, p. 113

17. О. А. Басалова, А. А. Трифонов, Amido Rare Earth Complexes Coordinated By Tridentate Amidinate Ligand. The Synthesis, Structure And Catalytic Activity // International Conference “Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019”. Moscow, 18-22 November 2019. P 188