

На правах рукописи



ХРИСТОЛЮБОВ ДМИТРИЙ ОЛЕГОВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ С
ТРИДЕНТАТНЫМИ ДИФЕНИЛМЕТАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.8 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

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

Официальные оппоненты: **БУДНИКОВА Юлия Германовна**
доктор химических наук, главный научный сотрудник с возложением обязанностей заведующего лабораторий электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

НЕЧАЕВ Михаил Сергеевич
доктор химических наук, профессор Российской академии наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится 15 июня 2022 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: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2. С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru> и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, 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 (РЗМ) находятся в постоянном фокусе интереса исследователей в течение последних четырёх десятилетий, что обусловлено их уникальной реакционной способностью в различных стехиометрических и каталитических реакциях. Огромный прогресс был достигнут в исследовании алкильных производных редкоземельных металлов в степени окисления +3, продемонстрировавших потрясающие возможности в реализации ряда важных и трудноосуществимых стехиометрических и каталитических реакций, таких как селективная активация инертных sp^2 - и sp^3 -гибридных C-H связей, полимеризации алкенов и диенов, гидрофункционализации ненасыщенных субстратов.

При этом алкильные комплексы редкоземельных металлов в степени окисления +2, несмотря на уникальные химические свойства, обусловленные присутствием в этих соединениях двух реакционноспособных центров – редокс-активного центра $Ln(II)$ и связи $Ln-C$, по-прежнему остаются малоизученными. Ионы «классических» лантаноидов, для которых характерно устойчивое двухвалентное состояние (Yb^{2+} [1.02 Å], Sm^{2+} [1.15 Å], Eu^{2+} [1.14 Å]; КЧ = 6), имеют величины ионных радиусов близкие с ионами M^{2+} тяжелых щелочноземельных металлов (Ca^{2+} [1.00 Å], Sr^{2+} [1.18 Å]; КЧ = 6), а их однотипные соединения демонстрируют поразительное сходство в строении и реакционной способности. Сходство химических свойств производных $Ln(II)$ и тяжелых щелочноземельных металлов определяется также высокой электроположительностью этих металлов и преобладающей ионной составляющей во взаимодействии металл-органический лиганд. Кроме того, в отличие от d-металлов в комплексах $Ln(II)$ в силу ограниченной радиальной протяженности f-орбиталей орбитальные факторы не оказывают сильного воздействия на взаимодействие металл-лиганд, строение и химические свойства. Поэтому для соединений электроположительных $Ln(II)$ и $M(II)$ взаимодействие металл-лиганд и строение определяются в основном электростатическими и стерическими факторами.

Вследствие большого ионного радиуса редкоземельных металлов, высокой электрофильности и льюисовской кислотности их ионов в металлорганической химии редкоземельных металлов широкое распространение получили полидентатные лиганды различной природы. Среди таких полидентатных лигандов особое место занимают пинцерные, для которых характерна тридентатная координация с ионами металла, обеспечивающая кинетическую стабильность образующихся металлокомплексов. Одним из преимуществ пинцерных лигандов является

возможность модификации их электронных и стерических свойств путем варьирования природы боковых донорных групп, что позволяет провести “тонкую настройку” высоко реакционноспособной связи металл-углерод иона металла и центрального атома углерода пинцерного лиганда.

В связи с этим синтез новых металлорганических соединений редкоземельных металлов и кальция с σ -связанными пинцерными метанидными лигандами, способными координироваться на ион металла за счет «жестких» N- и/или O-координирующих сайтов лиганда, изучение координационных возможностей σ -связанных пинцерных лигандов в комплексах редко- и щелочноземельных металлов, изучение влияния координационного окружения металлоцентра на стабильность и реакционную способность металлокомплекса является актуальной фундаментальной задачей. С другой стороны, разработка новых катализаторов образования связи C-C и C-гетероэлемент на основе комплексов редко- и щелочноземельных металлов с σ -связанными пинцерными лигандами является актуальной задачей и с прикладной точки зрения.

Цель работы:

Синтез, исследование строения, реакционной способности и каталитической активности комплексов Ln(II), Ln(III) и Ca(II), содержащих σ -связанные тридентатные дифенилметанидные лиганды.

Согласно поставленным целям выделяются следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза производных редко- и щелочноземельных металлов с σ -связанными моноанионными дифенилметанидными лигандами, содержащими NMe₂- или OMe-донорные группы в *орто*-положениях фенильных колец.
2. Исследование координационных возможностей σ -связанных пинцерных лигандов, содержащих донорные NMe₂- или OMe группы.
3. Изучение влияния координационного окружения металлоцентра на стабильность и реакционную способность металлокомплекса.
4. Исследование каталитической активности дифенилметанидных комплексов Ln(II) и Ca(II), а также Ln(III) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования, гидросилилирования, гидроаминирования и гидротииолирования кратных связей C=C и C $\equiv$ C и реакций гидробензилирования метилпиридинов.

Объекты и методы исследования. *Орто*-замещенные дифенилметаны 2,2'-метиленис(N,N,4-триметиланилин) 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂, бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенил)метан (3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH₂; дифенилметаниды щелочных металлов [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Li(TMEDA), [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]Na(THF)₃, {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]K(THF)}₂,

$\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{K}]\}_\infty$; гомолептические бис(дифенилметанидные) комплексы редкоземельных металлов и кальция в степени окисления +2 $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}^{2+}(\text{THF})_n$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ca}$); гетеролептические моноклор-бис(дифенилметанидные) комплексы $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}^{3+}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$), $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2\text{-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2\text{ScCl}$; гетеролептические алкил-бис(дифенилметанидные) комплексы $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\text{R})(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$, $\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$; $\text{Ln} = \text{Y}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$) и гетеролептические бис(дифенилметанид)-гидридные комплексы $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-H})\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$) редкоземельных металлов в степени окисления +3.

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов реакций гидрофункционализации ненасыщенных субстратов и реакций гидробензилирования замещенных метилпиридинов определялся по ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрам.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

заключается в следующем:

- Разработаны методы получения дифенилметанидов щелочных металлов $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]\text{M}\}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2\text{-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$), содержащих в *орто*-положении фенильных колец донорные NMe_2 - и OMe -группы.
- Разработаны методы синтеза и получены гомолептические бис(дифенилметанидные) комплексы $\text{Ln}(\text{II})$ и $\text{Ca}(\text{II})$ $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}(\text{THF})_n$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ca}$), изучены их строение в кристаллическом состоянии и в растворе, а также термостабильность.
- Продemonстрировано, что бис(дифенилметанидные) комплексы $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}(\text{THF})_n$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ca}$) являются эффективными и селективными катализаторами реакций гидробензилирования стирола метилпиридинами а также межмолекулярных реакций гидросилилирования, гидрофосфинирования, гидроаминирования и гидротиилирования алкенов и алкинов.
- Впервые синтезирована и структурно охарактеризована серия моноклор-бис(дифенилметанидных) $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$), $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2\text{-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2\text{ScCl}$, алкил-бис(дифенилметанидных) $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\text{R})(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$); бис(дифенилметанид)-гидридных $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-H})\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$) производных редкоземельных металлов в степени окисления +3.

- Показано, что в комплексах $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\text{R})(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$) связи $\text{Ln}-\text{C}$ демонстрируют различную реакционную способность.

На защиту выносятся следующие положения:

- Использование дифенилметанидного лиганда, содержащего в *орто*-положениях фенильных колец NMe_2 -донорные группы, позволяет получить термически стабильные гомолептические комплексы редко- и щелочноземельных металлов $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}(\text{THF})_n$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ca}$) в степени окисления +2.
- Бис(дифенилметанидные) комплексы редкоземельных металлов и кальция $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}(\text{THF})_n$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ca}$), содержащие $[\text{NC}_{\text{sp}^3}\text{N}]$ пинцерный лиганд, являются эффективными прекатализаторами межмолекулярных реакций гидробензилирования метилпиридинов.
- Бис(дифенилметанидные) комплексы редкоземельных металлов и кальция $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}(\text{THF})_n$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ca}$), содержащие $[\text{NC}_{\text{sp}^3}\text{N}]$ пинцерный лиганд, являются эффективными катализаторами межмолекулярных реакций гидросилилирования, гидрофосфинирования, гидроаминирования и гидротиилирования ненасыщенных субстратов;
- На основе дифенилметанидных лигандов, содержащих NMe_2 - и OMe -донорные группы в *орто*-положениях фенильных колец, синтезирована и структурно охарактеризована серия монохлорбис(дифенилметанидных) комплексов редкоземельных металлов в степени окисления +3 $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}^{\text{III}}(\mu-\text{Cl})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$), $[(3,5-t\text{Bu}_2-2-\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2\text{ScCl}$. Пр продемонстрировано, что природа металла и строение σ -связанного дифенилметана определяет стабильность образующихся металлокомплексов.
- Синтезирована и структурно охарактеризована серия алкил-бис(дифенилметанидных) комплексов редкоземельных металлов $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\text{R})(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$).
- Показано, что различные связи $\text{Ln}-\text{C}$, содержащиеся в алкил-бис(дифенилметанидных) комплексах $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\text{R})(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$), демонстрируют различную реакционную способность. Взаимодействие $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\text{R})(\text{THF})_n$ с PhSiH_3 приводит к образованию бис(дифенилметанид)-гидридных производных $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu-\text{H})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$).

Личный вклад автора. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Спектры ЯМР записаны лично

автором, а также к.х.н. Любовым Д.М. и к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН), ИК-спектры записаны Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А.В. (ИМХ РАН), масс-спектры записаны к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН).

Апробация результатов

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и 15 тезисов докладов. Материалы диссертации докладывались на всероссийской конференции «Российский день редких земель» (Нижний Новгород 2016; Новосибирск 2017; Москва 2018; Нижний Новгород 2019, Новосибирск 2020), всероссийской конференции «XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)» (Нижний Новгород 2017, Нижний Новгород 2021), международной конференции «5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5» (Москва, 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород 2019), конкурсе-конференции научных работ «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва 2017, Москва 2018).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 256 наименований. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста и включает 16 таблиц, 73 схемы и 31 рисунок.

Соответствие диссертации паспорту специальностей.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует заявленной специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений – химические науки (изложенный материал и полученные результаты соответствуют п.1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений»; п.2. «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений»; п.6. «Выявление закономерностей типа “структура – свойство”»; п.7. «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений»)

Конкурсная поддержка работы. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (19-33-90271 А, 19-13-50411 Экспансия), Российского Научного Фонда грант № 17-73-20262.

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 комплексов редко- и щелочноземельных металлов в степени окисления +2, а также редкоземельных металлов в степени окисления +3 с α -арилметанидными и дифенилметанидными лигандами.

Глава 2. Результаты и их обсуждение

Для проведения исследования было предложено использовать тридентатные дифенилметаны: 2,2'-метиленис(N,N,4-триметиланилин) 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (**1**) и бис(3,5-ди-*tert*-бутил-2-метоксифенил)метан (3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH₂ (**2**), содержащие в *орто*-положениях фенильных колец донорные Me₂N- и MeO-группы соответственно (Рис. 1).

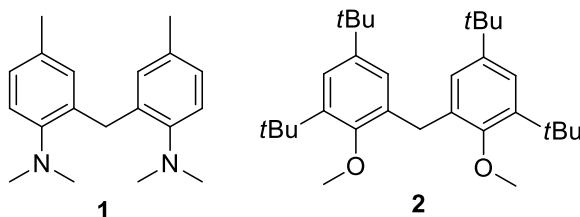


Рис. 1.

2.1. Синтез дифенилметанидных комплексов щелочных металлов.

По реакции металлирования дифенилметана **1** *n*BuLi, либо супероснованием Лохмана-Шлоссера (*n*BuLi/*t*BuOM, M = Na, K) были получены соответствующие производные щелочных металлов [**2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH**]**M**] (M = Li (**3**), Na (**4**), K (**5**); Схема 1) в виде желтых (Li) или оранжевых (Na или K) аморфных осадков. Обработка дифенилметанидов **3–5** основаниями Льюиса, такими как ТГФ или ТМЭДА, позволяет получить их в виде соответствующих аддуктов [**2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH**]**Li**(TMEDA) (**3^{TMEDA}**), [**2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH**]**Na**(THF)₃ (**4^{THF}**) и {[**2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH**]**K**(THF)}₂ (**5^{THF}**).

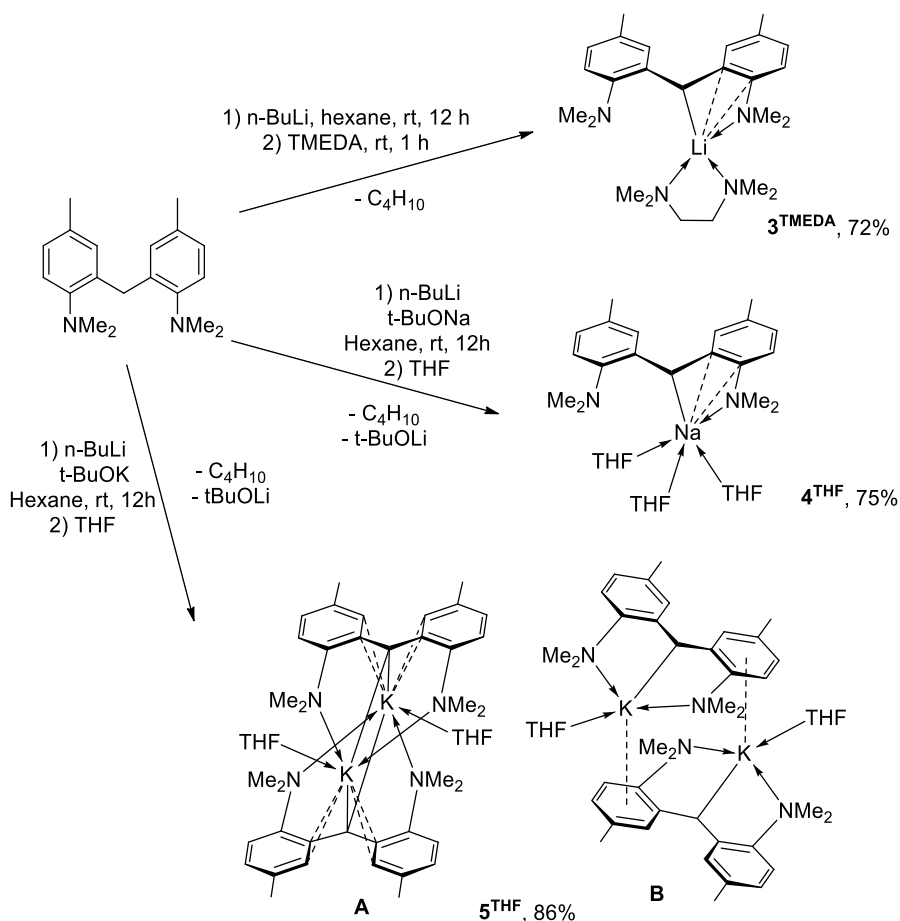


Схема 1.

Согласно РСА строение дифенилметанидов щелочных металлов **3^{TMEDA}**, **4^{THF}**, **5^{THF}** и тип координации лиганда $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]^-$ зависит от ионного радиуса щелочного металла. Комплексы лития **3^{TMEDA}** и натрия **4^{THF}** являются мономерами (Рис. 2), в то время как производное калия **5^{THF}** в кристаллическом состоянии существует в виде двух различных centrosymmetric димерных молекул **5^{THF}A** и **5^{THF}B** (Рис. 3), различающихся типом связывания металл-лиганд.

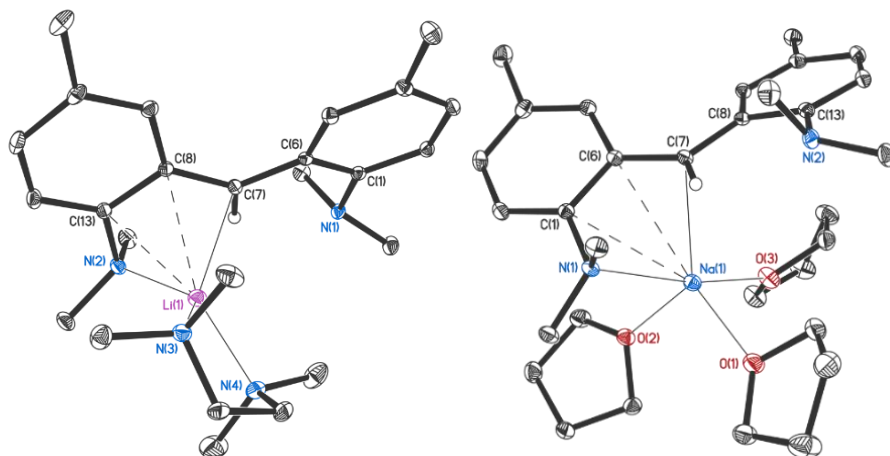


Рис. 2. Молекулярная структура комплексов $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]\text{Li}(\text{TMEDA})$ (**3^{TMEDA}**) и $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]\text{Na}(\text{THF})_3$ (**4^{THF}**).

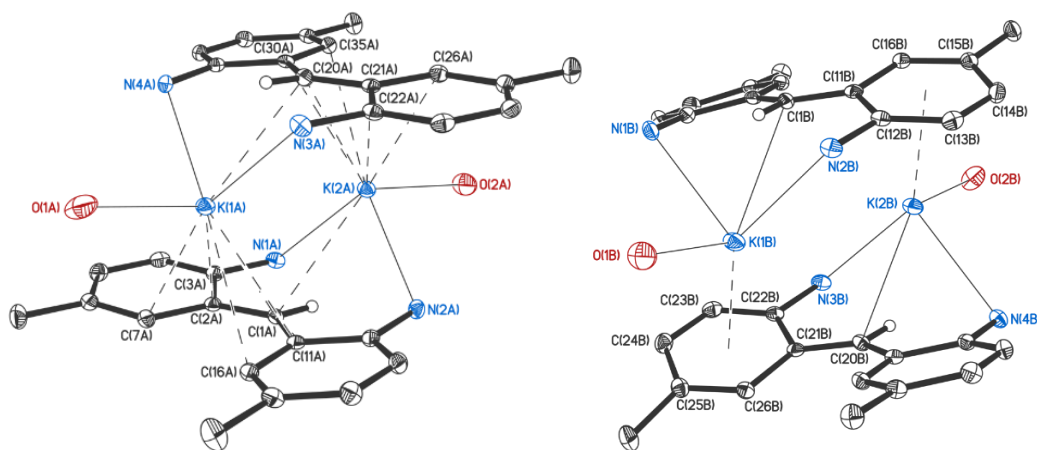


Рис. 3. Молекулярная структура комплексов $\{[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{CH}]\text{K}(\text{THF})\}_2$ (5^{THF}A) и $\{[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{CH}]\text{K}(\text{THF})\}_2$ (5^{THF}B).

Производные щелочных металлов $[(3,5\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_3\text{OMe})_2\text{CH}]\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**6**) K (**7**)) были получены при металлизации дифенилметана **2** $n\text{BuLi}$, либо супероснованием Лохмана-Шлоссера ($n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$) (Схема 2). Состав дифенилметанидов **6** и **7** был подтверждён методами ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

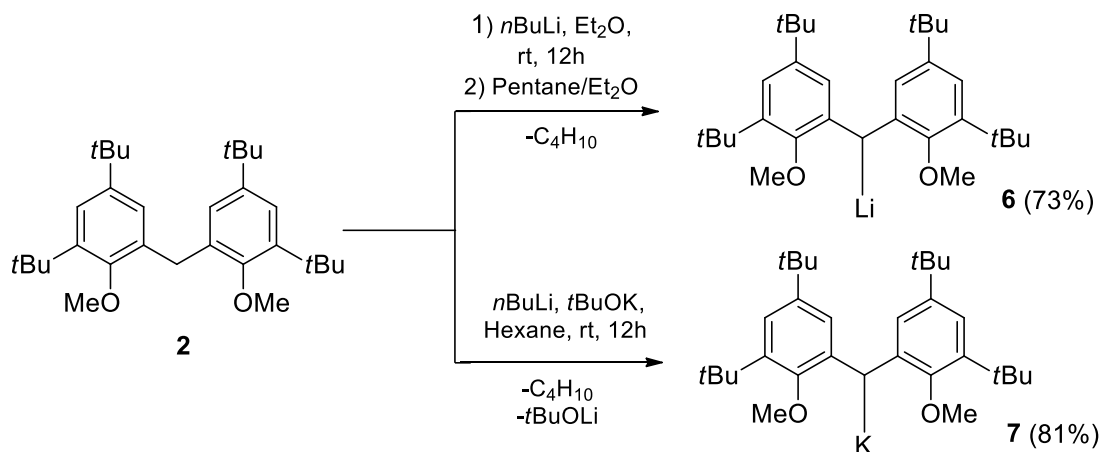


Схема 2.

2.2. Дифенилметанидные комплексы $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}^{2+}$ и $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}^{2+}(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Sm}$).

Дифенилметанидные комплексы $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**8**), Sm (**9**)) были получены по обменным реакциям $\text{MI}_2(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) с эквимольным количеством 5^{THF} в толуоле при комнатной температуре (Схема 3). Несмотря на близкие ионные радиусы $\text{Yb}(\text{II})$ и $\text{Ca}(\text{II})$ (Ca^{2+} 1.00 Å; Yb^{2+} 1.02 Å, $\text{KЧ} = 6$), аналогичная обменная реакция $\text{CaI}_2(\text{THF})_2$ с 5^{THF} приводит к образованию ТГФ-аддукта $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}(\text{THF})_2$ (10^{THF} , Схема 3). Было обнаружено, что молекулы ТГФ могут быть удалены из координационной сферы кальция с образованием при концентрировании горячего раствора соединения 10^{THF} в бензоле в вакууме безсолеватного гомолептического комплекса $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ (**10**), который был

выделен при перекристаллизации из гексана в виде жёлтых кристаллов с выходом 58%.

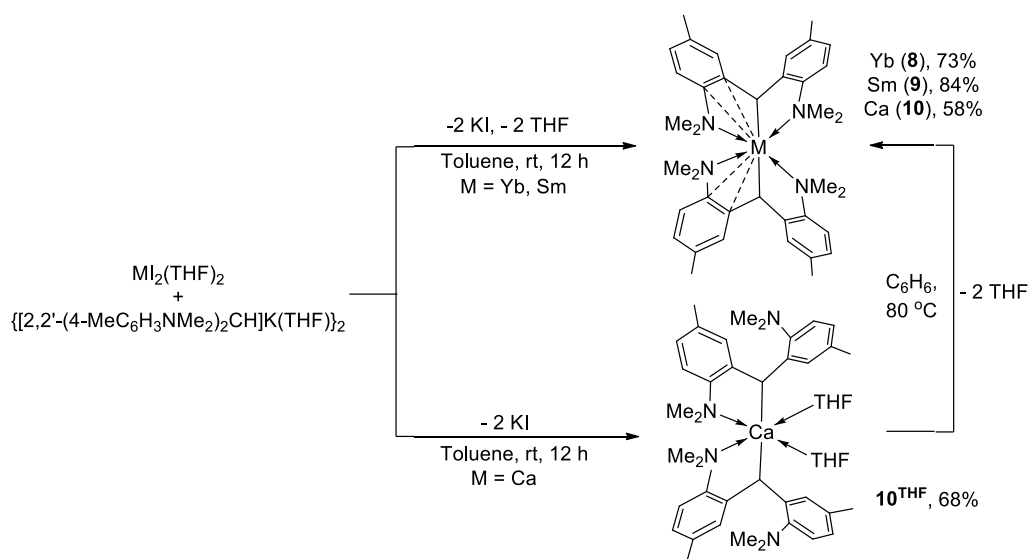


Схема 3.

Согласно РСА в гомолептических комплексах **8–10** оба дифенилметанидных лиганда $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]^-$ являются тридентатными и связаны с металлоцентром за счет центрального бензгидрильного атома углерода и атомов азота двух NMe_2 групп, формируя, таким образом, $\text{NC}_{\text{sp}^3}\text{N}$ -пинцерную структуру с двумя пятичленными металациклами MCCCN (Рис. 4а). В случае ТГФ-аддукта **10^{THF}** только одна NMe_2 -группа каждого из дифенилметанидных лигандов участвует в связывании с атомом кальция. При этом второй фрагмент NMe_2 каждого из дифенилметанидных лигандов развернут в сторону от металлоцентра, а вакантные координационные места заняты атомами кислорода двух молекул ТГФ (Рис. 4б).

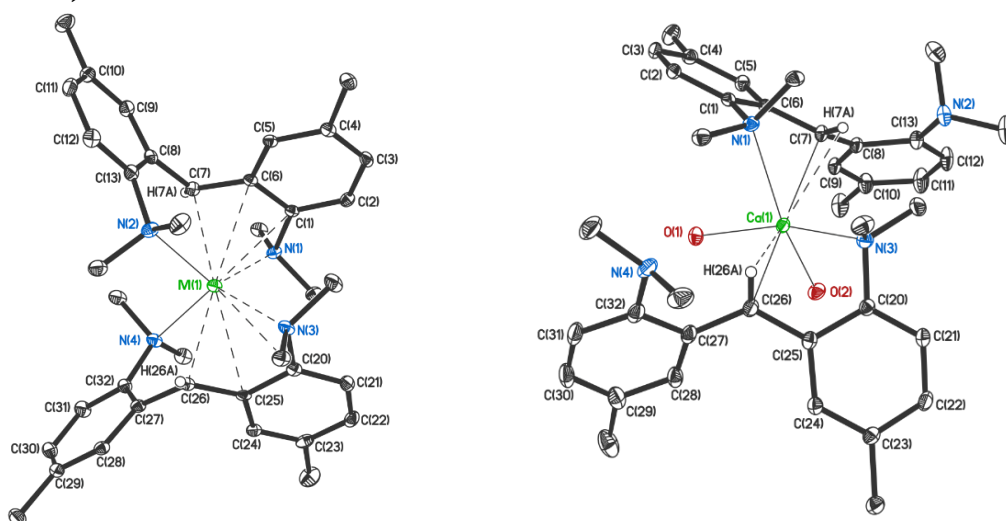


Рис 4. а) Молекулярная структура комплексов $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}$ (Yb (**8**), Sm (**9**), Ca (**10**)); б) Молекулярная структура комплекса $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}(\text{THF})_2$ (**10^{THF}**).

Полученные бис(дифенилметанидные) комплексы **8–10** и **10^{THF}** демонстрируют необычайно высокую термическую стабильность для соединений данного типа – при нагревании в растворе бензола-d₆ или толуола-d₈ при 80 °С в течении 5 дней не было обнаружено каких-либо следов их разложения. Несмотря на высокую термическую устойчивость, комплексы **8–10** и **10^{THF}** сохраняют высокую реакционную способность, характерную для связей М–С.

Образование связи С–С. Комплексы **8–10** и **10^{THF}** были исследованы в качестве прекатализаторов межмолекулярной реакции гидробензилирования стирола 2-метилпиридином и 2,6-диметилпиридином (Схема 4) (2% мольн. **8–10** и **10^{THF}**; [St]:[Me_nPyr]:[прекат.] = 50:50:1; 70 °С, без растворителя). Было обнаружено, что **8**, **10** и **10^{THF}** активны в данном каталитическом превращении, тогда как комплекс Sm(II) **9** оказался инертным. Реакция присоединения 2-метилпиридина по связи С=С стирола в присутствии **8**, **10** и **10^{THF}** проходит с образованием исключительно линейных продуктов 2-(PhCH₂CH₂CH₂)C₅H₃N. Соединения **8**, **10** и **10^{THF}** также позволяют реализовать гидробензилирование стирола 2,6-диметилпиридином. Соединения Yb(II) и Ca(II) продемонстрировали исключительную региоселективность в образовании линейных продуктов присоединения против правила Марковникова. Проведение каталитической реакции эквимольных количеств 2,6-диметилпиридина и стирола ([St]:[Me₂Pyr]:[прекат.] = 50:50:1) в присутствии **8** позволяет достичь 69% конверсии субстратов за 24 часа, в то время как в случае комплексов Ca **10** и **10^{THF}** в аналогичных условия достигались конверсии 55 и 50% соответственно. Кроме того, комплекс Yb(II) **8** продемонстрировал высокую хемоселективность, давая продукт моно-присоединения 2-Ме-6-(PhCH₂CH₂CH₂)C₅H₃N с 95% селективностью. В присутствии избытка стирола ([St]:[2,6-Me₂Pyr] = 2.5:1) комплекс **8** позволяет получать продукт двойного присоединения 2,6-(PhCH₂CH₂CH₂)₂C₅H₃N с селективностью 92% и выходом 73%.

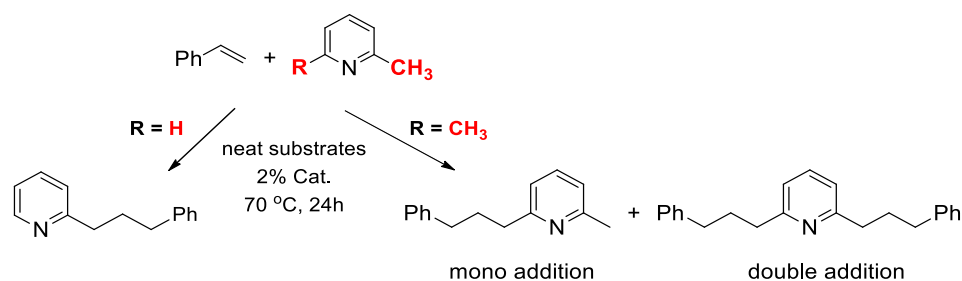


Схема 4.

Образование связи C–Si. Установлено, что **8–10** и **10^{THF}** являются эффективными и селективными катализаторами реакций гидросилилирования нон-1-ена, стирола и α -метилстирола с PhSiH_3 ([Алкен]:[PhSiH_3]:[прекат.] = 50:50:1, C_6D_6 , 20 °C). Комплексы **8–10** и **10^{THF}** обеспечивают высокую конверсию субстратов даже при комнатной температуре (Схема 5) и высокую региоселективность, которая определяется в первую очередь природой алкена. В случае нон-1-ена комплексы **8–10** и **10^{THF}** позволяют получать исключительно продукт присоединения против правила Марковникова $n\text{C}_9\text{H}_{17}\text{SiH}_2\text{Ph}$. Тогда как в случае стирола во всех случаях происходит образование только продукта присоединения по правилу Марковникова $\text{PhCH}(\text{Me})\text{SiH}_2\text{Ph}$.

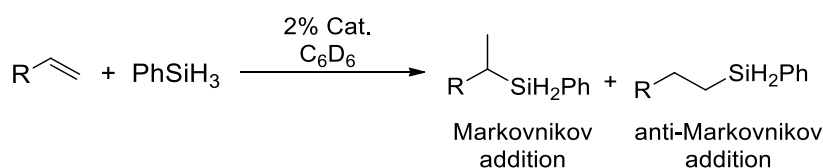


Схема 5.

Комплексы $\text{Ln}(\text{II})$ **8** и **9** оказались эффективны в труднореализуемой реакции присоединения PhSiH_3 по интернальной $\text{C}=\text{C}$ связи. Гидросилилирование *цис*- и *транс*-стильбенов PhSiH_3 требует более жестких условий по сравнению с терминальными алкенами ([Стильбен]:[PhSiH_3]:[прекат.] = 50:50:1, C_6D_6 , 70 °C, 72 ч). В результате образуется $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{SiH}_2\text{Ph}$ с выходом 88 и 76% соответственно. Комплексы **8** и **9** также позволяют проводить каталитическое присоединение PhSiH_3 по интернальной $\text{C}\equiv\text{C}$ толана ([Толан]:[PhSiH_3]:[прекат.] = 50:50:1, C_6D_6 , 70 °C, 72 часа) с образованием продуктов присоединения в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров с выходом 92 и 80% соответственно с преимущественным содержанием *E*-изомера (80 и 69% соответственно). Примечательно, что комплексы **Ca 10** и **10^{THF}** неактивны в катализе присоединения PhSiH_3 к стильбену и толану. В аналогичных условиях в присутствии комплексов **10** и **10^{THF}** происходил метатезис PhSiH_3 , приводящий к образованию эквимольной смеси SiH_4 и Ph_2SiH_2 , в то время как ненасыщенные субстраты оставались непрореагировавшими.

Образование связи C–P. Комплексы **8–10** и **10^{THF}** позволяют проводить присоединение первичных и вторичных фосфинов по терминальным, α,α -дизамещенным и интернальным двойным $\text{C}=\text{C}$ связям (без растворителя, [алкен]:[фосфин]:[прекат.] = 50:50:1, 70 °C, 72 часа), с образованием продуктов гидрофосифнирования с высокими выходами (Схема 6). Комплексы **8–10** и **12^{THF}** продемонстрировали высокую хемоселективность и при соотношении субстратов [алкен]:[PhPH_2] = 1:1 вторичные фосфины образовывались с

выходами 90–93% (для стирола) и 84–89% (для α -Me-стирола). Проведение реакции с избытком стирола [стирол]:[PhPH₂] = 2.5:1 в присутствии **8–10** и **10**^{THF} позволило получить третичный фосфин PhP(CH₂CH₂Ph)₂ с высоким выходом (75–92%).

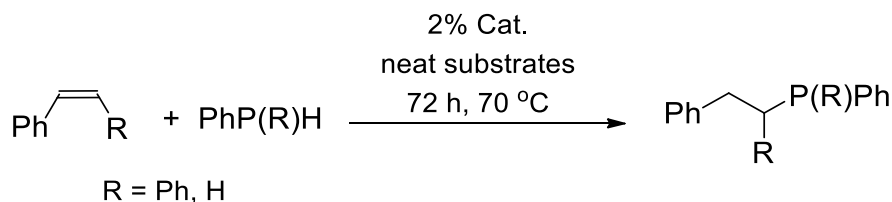


Схема 6.

Гидрофосфинирование терминальных (фенилацетилен) и интернальных (толан) связей C $\equiv$ C происходит существенно легче, по сравнению с двойными связями C=C (Схема 7). Количественные конверсии субстратов достигаются менее чем за 20 ч (без растворителя, [фосфин]:[ацетилен]:[прекат.] = 50:50:1, 70 °C). Комплексы **8–10** и **10**^{THF} продемонстрировали 100% региоселективность в гидрофосфинировании фенилацетилена Ph₂PH, давая исключительно продукты анти-Марковниковского присоединения. Стереоселективность присоединения Ph₂PH к PhC $\equiv$ CH в присутствии **8–10** и **10**^{THF} также была довольно высокой: преимущественно образовывался *Z*-изомер с селективностями 73–90%. Интернальная связь C $\equiv$ C толана также легко подвергается присоединению Ph₂PH и PhPH₂ в присутствии комплексов **8–10** и **10**^{THF} ([фосфин]:[ацетилен]:[прекатал.] = 50:50:1, без растворителя, 70 °C, 20 ч). Во всех случаях количественное образование продуктов гидрофосфирования PhCH=C(Ph)P(R)Ph (R = H, Ph) проходило за 20 ч.

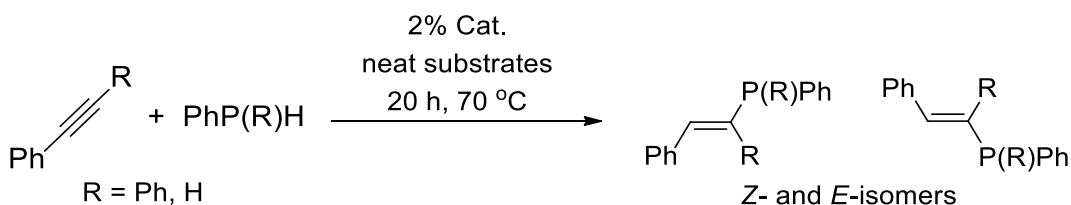


Схема 7.

Гидрофосфинирование PhC $\equiv$ CH первичным фенилфосфином PhPH₂ в присутствии комплексов **8–10** и **10**^{THF} протекает с образованием смеси вторичных PhP(H)CH=CHPh и третичных фосфинов PhP(CH=CHPh)₂ (Схема 8) против правила Марковникова со 100% региоселективностью. Хемоселективность присоединения PhPH₂ к PhC $\equiv$ CH в присутствии комплексов **8–10** была аналогичной, и втор- и трет-фосфины образовывались в соотношениях 40:60, 55:45 и 49:51 для **8**, **9** и **10** соответственно. Несмотря на низкую хемоселективность в гидрофосфинировании фенилацетилена фенилфосфином PhPH₂, комплексы **8–10** и **10**^{THF} продемонстрировали высокую

стереоселективность в образовании *Z*-стереоизомеров как для вторичных *Z*- PhP(H)CH=CHPh , так и для третичных *Z,Z*- PhP(CH=CHPh)_2 фосфинов.

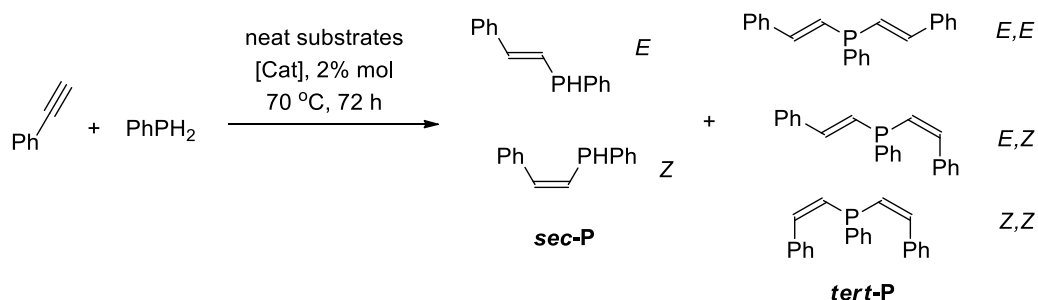


Схема 8.

Образование связей C–S. Комплексы **8–10** и 10^{THF} промотируют присоединение фенилтиола, бензилтиола и циклогексилтиола к стиролу (без растворителя, [тиол]:[стирол]:[прекат] = 50:50:1, 70 °C, 20–40 часов; Схема 9). Во всех случаях гидротиилирование протекает с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Cy}$). Как и следовало ожидать, природа заместителя в тиольном субстрате сильно влияет на скорость гидротиилирования.

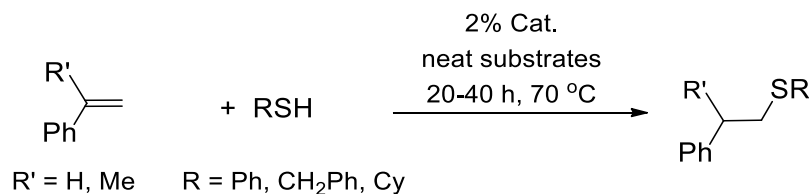


Схема 9.

Наиболее активным оказался PhSH , при гидротиилировании стирола количественное образование продуктов в присутствии **8–10** и 10^{THF} происходит за 20 часов при 70 °C. Гидротиилирование стирола с PhCH_2SH и CySH , катализируемое **8–10** и 10^{THF} , протекает медленнее, и высокие конверсии субстратов удалось достичь только за 40 часов при 70 °C (95–99% для PhCH_2SH ; 63–90% для CySH). Гидротиилирование α,α -дизамещенного алкена Ph(Me)C=CH_2 с PhSH в присутствии комплексов **8–10** и 10^{THF} приводит к образованию продукта антимарковниковского присоединения с выходами 56–74%.

Комплексы **8–10** и 10^{THF} продемонстрировали высокую каталитическую активность в гидротиилировании терминальной тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи фенилацетилена с PhSH , PhCH_2SH и CySH (Схема 10), однако оказались абсолютно неактивными в случае интернальной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи толана. Комплексы **8–10** и 10^{THF} позволяют получать продукты присоединения против правила Марковникова PhCH=CHSR (без растворителя, [тиол]:[стирол]:[прекат.] = 50:50:1, 70 °C, 20 ч) с количественной конверсией.

Стереоселективность во всех случаях была умеренной, и преимущественно образовывались *E*-изомеры с селективностями 62–81%.

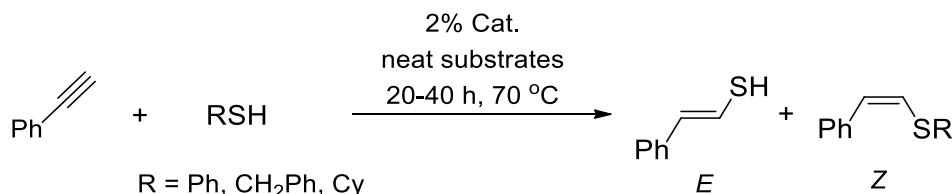


Схема 10.

2.3. Комплексы Ln(III), содержащие OMe и NMe₂ замещенные дифенилметанидные лиганды.

С целью исследования влияния степени окисления и ионного радиуса металлоцентра на особенности координации дифенилметанидных лигандов 2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH₂ (**1**) и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенил)метана (3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH₂ (**2**), на ионы Ln(III) были осуществлены попытки синтеза соответствующих соединений.

В случае дифенилметанида калия **5**^{THF} обменные реакции со ScCl₃ и YCl₃ протекают с образованием димерных хлоро-бис(дифенилметанидных) комплексов {[2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH]₂Ln^{III}(μ-Cl)}₂ (Ln = Sc (**11**), Y (**12**); Схема 11), которые были выделены в виде ярко-желтых кристаллических порошков с выходами 88 и 75% соответственно.

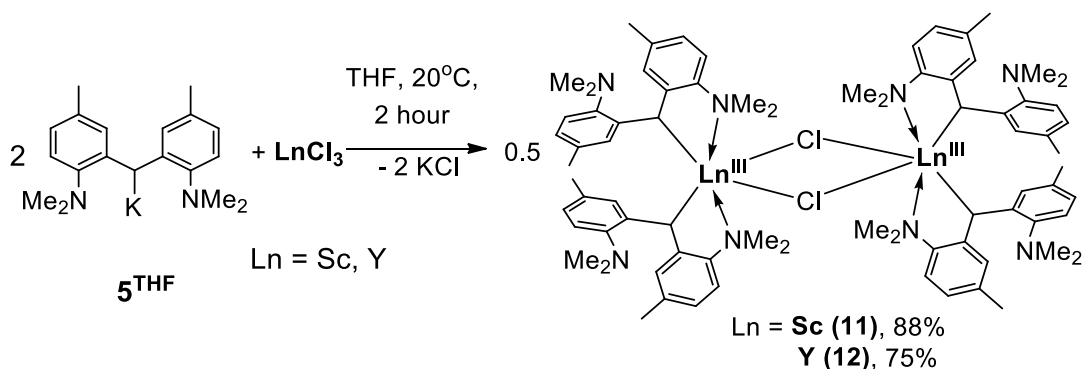


Схема 11.

Согласно РСА комплексы **11** и **12** являются димерами (Рис. 5), в которых два металлоцентра связаны за счёт двух мостиковых атомов хлора (Ln–Cl: 2.585(2)–2.674(2) Å для **11**; 2.696(2)–2.736(2) Å для **12**). В комплексах Ln(III) **11** и **12** в отличие от производных Ln(II) только одна из NMe₂ групп каждого лиганда координируется на ион редкоземельного металла, в то время как вторая NMe₂ группа развернута в сторону от металлоцентра. Таким образом, лиганды [2,2'-(4-MeC₆H₃NMe₂)₂CH] в соединениях **11** и **12** оказываются бидентатными.

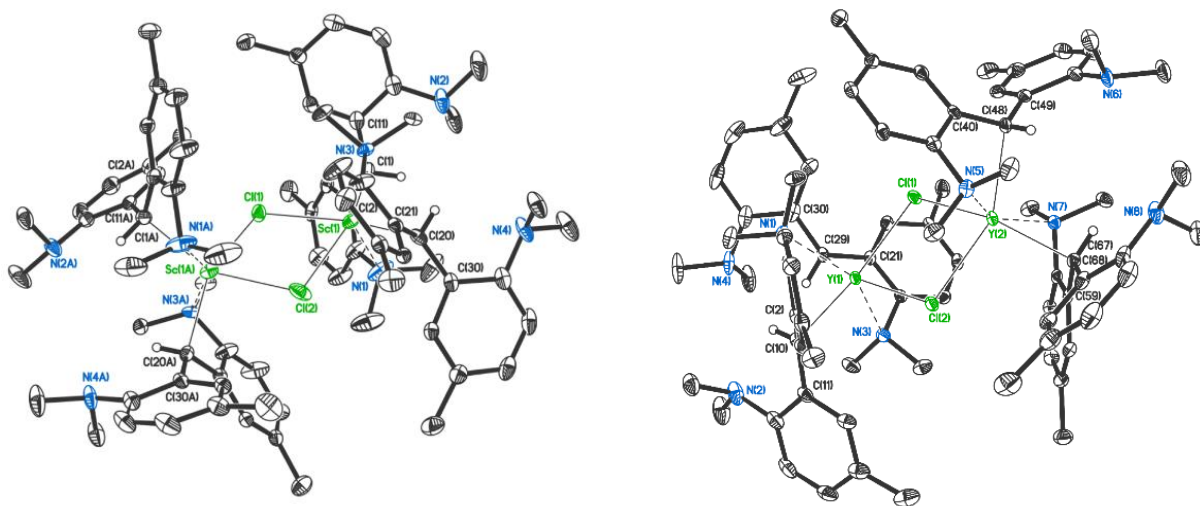


Рис. 5. Молекулярная структура комплексов $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**11** и **12**).

Обменные реакции $\text{ScCl}_3(\text{THF})_3$ с двумя эквивалентами дифенилметанидов лития **6**, либо калия **7** в ТГФ приводят к образованию соответствующего бис(дифенилметанидного) комплекса $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2\text{ScCl}$ (**13**; Схема 12), который был выделен при перекристаллизации из смеси Et_2O /пентан с выходами 54 и 67% соответственно (Схема 12).

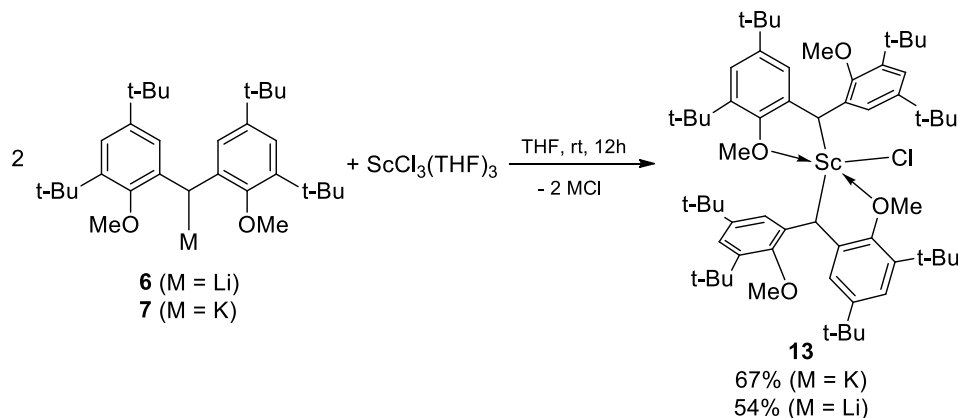


Схема 12.

Согласно РСА, в отличие от монохлор-бис(дифенилметанидных) комплексов **11** и **12**, имеющих димерное строение за счет двух мостиковых хлоридных лигандов, комплекс **13** является мономером (Рис. 6). В **13** ион скандия связан с двумя бидентатными дифенилметанидными лигандами и одним терминальным атомом хлора.

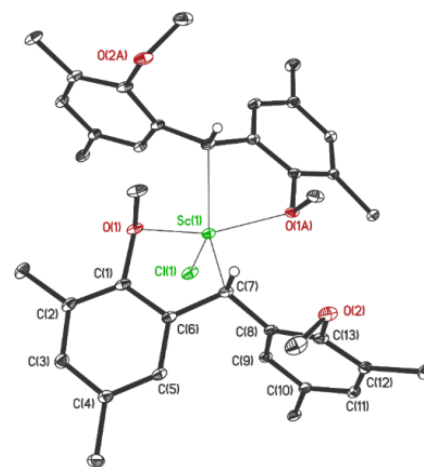


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2\text{ScCl}$ (**13**).

В случае Yb(III) и Sm(III), для которых существует стабильное двухвалентное состояние ($\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ $E_{1/2} = -1.15$ V; $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ $E_{1/2} = -1.55$ V), обменные реакции LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) с дифенилметанидом калия **5**^{THF} сопровождаются самопроизвольным восстановлением Ln(III) до Ln(II) и образованием бис(дифенилметанидных) комплексов **8** и **9** (Схема 13). При этом из реакционных смесей был выделен продукт окислительной димеризации дифенилметанидных анионов – тетра(арил)этан $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2$ (**14**).

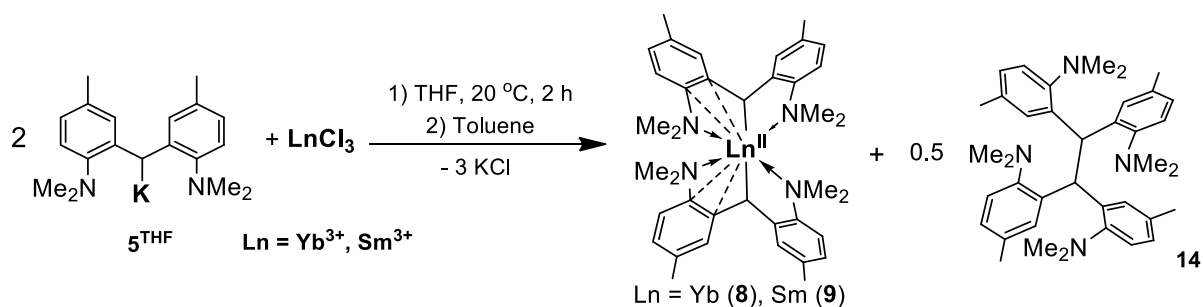


Схема 13.

Аналогичная окислительная димеризация дифенилметанидных карбанионов наблюдается и при проведении обменных реакций LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) с дифенилметанидом калия **7**. Среди продуктов реакции был обнаружен тетра(арил)этан $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{-2-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2$ (**15**; Схема 14), однако выделить какие-либо металл-содержащие продукты в данном случае не удалось.

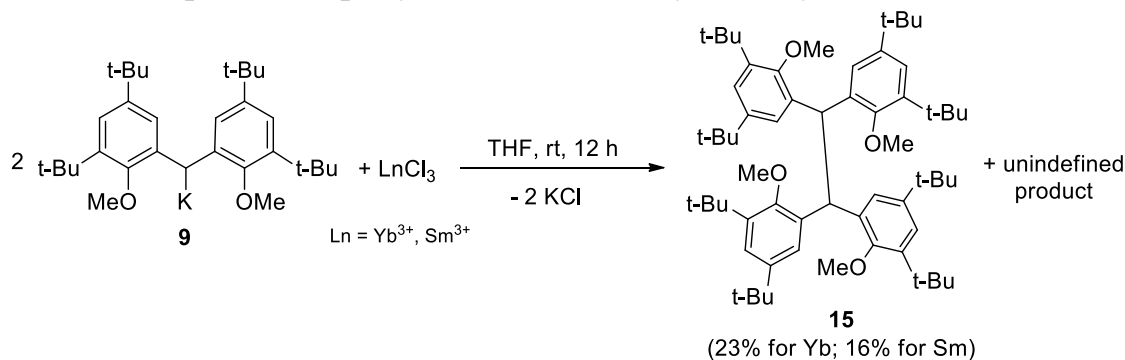


Схема 14.

На следующем этапе исследований хлоро-бис(дифенилметанидные) комплексы редкоземельных металлов Sc **11** и Y **12** были использованы в качестве исходных соединений для получения гетероалкильных производных, содержащих одновременно две различные по связи Ln–C.

Установлено, что взаимодействие комплексов **11** и **12** с эквимольными количествами алкиллитиевых реагентов RLi (R = Me, CMe₃, CH₂SiMe₃) при 0 °C в диэтиловом эфире протекает с образованием соответствующих гетероалкильных комплексов $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln(R)(THF)}_n$ (Ln = Sc, n = 0, R = Me (**16**), tBu (**17**), CH₂SiMe₃ (**18**); Ln = Y, n = 1, R = CH₂SiMe₃ (**19**); Схема 15). Соединения **16–19** были выделены из смеси ТГФ/Гексан в виде

желтых кристаллических продуктов с хорошими выходами. Проведение аналогичной обменной реакции **12** с PhCH_2K в ТГФ позволило получить соответствующее бензильное производное $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})$ (**20**; Схема 15), которое было выделено в виде оранжевых кристаллов с выходом 72%.

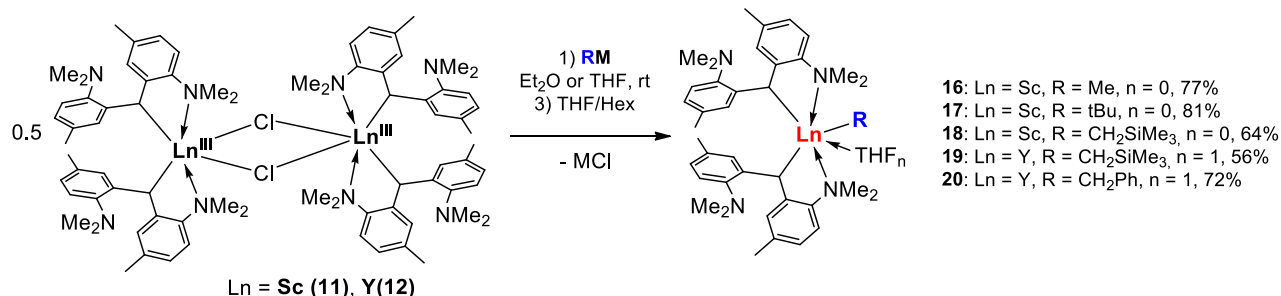


Схема 15.

Синтезированные комплексы **16–20** являются редкими примерами производных редкоземельных металлов, содержащих одновременно две различные связи $\text{Ln}-\text{C}$. На примере их реакций с фенилсиланом PhSiH_3 было показано, что связи $\text{Ln}-\text{R}$ (R = Me, tBu, CH_2SiMe_3 , CH_2Ph) и $\text{Ln}-\text{CHAr}_2$ демонстрируют различную реакционную способность. Обработка комплексов **16–20** PhSiH_3 приводила к образованию бис(дифенилметанидо)гидридных производных $\{[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-H})\}_2$ (Ln = Sc (**21**), Y (**22**); Схема 16). Согласно данным РСА комплекс **21** является димером (Рис. 7), в котором два металлоцентра связаны за счёт двух мостиковых гидридных лигандов ($\text{Sc}-\text{H}$: 1.95(2) Å). Необходимо отметить, что комплекс **21** изоморфен своему хлоридному аналогу **11**. Дифенилметанидные лиганды связаны с атомом Sc за счет метанидного атома углерода и атома азота одной из NMe_2 групп. Необходимо отметить, что комплекс **21** является первым примером алкил-гидридного комплекса скандия. Соединения **22** было охарактеризовано методом ЯМР.

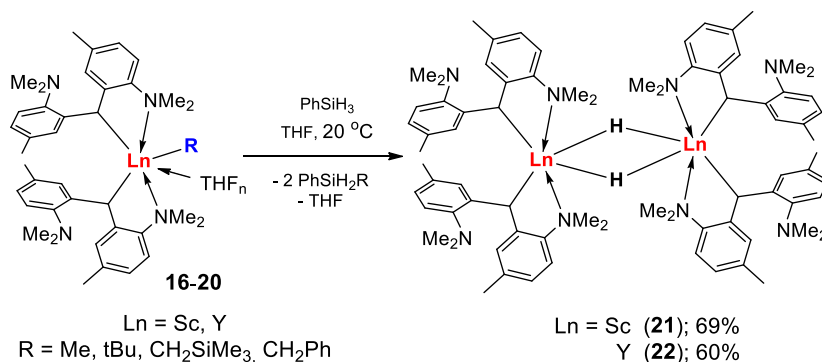


Схема 16.

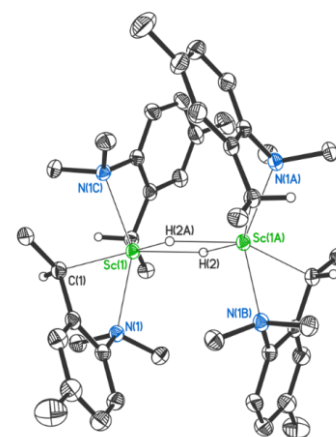


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса $\{[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Sc}(\mu\text{-H})\}_2$ (**21**).

Глава 3. Экспериментальная часть

Данная глава посвящена описанию методик синтеза и методов исследования.

Выводы

1. Исследованы особенности координации тридентатных дифенилметанидных анионов с донорными NMe_2 и OMe -группами на ионы редкоземельных металлов Yb(II) , Sm(II) , Sc(III) , Y(III) и Ca(II) .
2. Синтезированы новые типы стабильных дифенилметанидных комплексов: бис(дифенилметанидные) комплексы Yb(II) , Sm(II) и Ca(II) , а также бис(дифенилметанидо)-хлоридные, -алкильные и -гидридные производные Sc(III) и Y(III) , содержащие потенциально тридентатные дифенилметанидные лиганды с донорными NMe_2 и OMe -группами. Исследовано их строение в кристаллическом состоянии и в растворе, а также оценена термостабильность.
3. Показано, что тип координации дифенилметанидных лигандов определяется радиусом иона металла. Для ионов Yb(II) , Sm(II) и Ca(II) , имеющих большой радиус, реализуется пинцерная NCN -координация, тогда как в комплексах Sc(III) и Y(III) , которые обладают меньшими ионными радиусами, дифенилметанидные лиганды являются бидентатными и связаны с металлоцентрами по $\kappa^2\text{-CN}$ типу.
4. Показано, что бис(дифенилметанидные) комплексы Ln(II) и Ca(II) являются эффективными и селективными катализаторами межмолекулярных реакций гидробензилирования, гидроаминирования, гидросилилирования, гидрофосфинирования и гидротииолирования алкенов и алкинов. Бис(дифенилметанидные) комплексы Ln(II) и Ca(II) позволяют проводить каталитические реакции без растворителя с количественной конверсией и высокой селективностью, в том числе и в ряде труднореализуемых превращений, таких как гидросилилирование и гидрофосфинирование интернальных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$.
5. Показано, что бис(дифенилметаниды) Ln(II) и бис(дифенилметанидо)-алкильные соединения Ln(III) различно реагируют с PhSiH_3 . Комплексы Ln(II) легко подвергаются метатезису σ -связи $\text{Ln}-\text{CHAr}_2$ при действии PhSiH_3 с образованием силилированного дифенилметана $2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CHSiH}_2\text{Ph}$. В случае соединений Ln(III) связь $\text{Ln}-\text{CHAr}_2$ инертна по отношению к PhSiH_3 , а взаимодействие гетеро-алкильных комплексов $[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{LnR}$ с PhSiH_3 приводит к образованию бис(дифенилметанидо)-гидридных производных $\{[2,2'-(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-H})\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$).

Список публикаций по теме диссертации

1. Khristolyubov D. O., Lyubov D. M., Cherkasov A. V., Fukin G. K., Shavyrin A. S., Trifonov A. A., Alkali-Metal Alkyl Complexes with the Tridentate Benzhydryl Ligand $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{CH}]^-$. *Organometallics* **2018**, 37, 1627-1634, doi: 10.1021/acs.organomet.8b00182.
2. Khristolyubov D. O., Lyubov D. M., Shavyrin A. S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A. A., Ln^{II} and Ca^{II} $\text{NC}_{\text{sp}^3}\text{N}$ pincer type diarylmethanido complexes – promising catalysts for C–C and C–E (E = Si, P, N, S) bond formation. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2459-2477, doi: 10.1039/D0QI00369G.
3. Khristolyubov D. O., Lyubov D.M., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A., The peculiarity of the salt metathesis reactions of LnCl_3 (Sc, Y vs Sm, Yb) with potassium diphenylmethanide $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]\text{K}(\text{THF})\}_2$. Synthesis and structures of Sc(III) and Y(III) diphenylmethanido complexes $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (Ln = Sc, Y). *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 54-57, doi: 10.1016/j.mencom.2021.01.016.
4. Христолюбов Д. О., Любов Д. М., Черкасов А. В., Фукин Г. К., Трифонов А. А. Особенности протекания реакций дифенилметанидов щелочных металлов $[(3,5\text{-Bu}^t\text{-2-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]\text{M}$ (M = Li, K) с LnCl_3 . Синтез и строение комплекса $[(3,5\text{-Bu}^t\text{-2-MeO-C}_6\text{H}_2)_2\text{CH}]_2\text{ScCl}$. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2021**, 70, 2110-2118, doi: 10.1007/s11172-021-3322-0.
5. Христолюбов Д. О., Любов Д. М., Трифонов А. А., Алкильные комплексы двухвалентных лантаноидов и тяжелых щелочноземельных металлов. *Успехи химии*, **2021**, 90 (5), 529–565, doi: 10.1070/RCR4992.
6. Христолюбов Д. О., Любов Д. М., Трифонов А. А., Алкильные комплексы редкоземельных металлов, содержащие бис(пара-толуидин)метильный лиганд – синтез, строение, реакционная способность. «II Российский день редких земель» 18 февраля 2016, Нижний Новгород, Россия, P19.
7. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А., Алкильные комплексы редкоземельных металлов и кальция – синтез, строение и реакционная способность в каталитическом образовании связей C–E (E = N, P, Si, S). Всероссийская конференция «III Российский день редких земель» РДРЗ- III. Тезисы конференции. Новосибирск, 20-21 февраля 2017, С. 49.
8. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А., Алкильные комплексы $\text{Ln}(\text{II})$ и Ca в катализе межмолекулярных реакций гидрофункционализации алкенов и алкинов. XXII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные и математические науки, 23-25 мая, 2017, Нижний Новгород, Россия, С 116-117.
9. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А., Алкильные комплексы $\text{Ln}(\text{II})$ и Ca в катализе межмолекулярных реакций гидрофункционализации алкенов и алкинов. Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских

работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (ИНЭОС OPEN CUP 2017). Москва, 20–23 ноября 2017, С204.

10. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А., Бисалкильные комплексы щелочных- и редкоземельных металлов, содержащие бис(пара-толуидин)метильный лиганд. XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017, 211.

11. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Черкасов А.В., Трифонов А.А., Бис(алкильные) комплексы Ln(II) и Ca – универсальные катализаторы межмолекулярных реакций гидрофункционализации алкенов и ацетиленов. Всероссийская конференция “IV Российский день редких земель”, 15-16 февраля 2018, ИНЭОС РАН, 021-22.

12. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Черкасов А.В., Шавырин А.С., Трифонов А.А., Алкильные комплексы щелочных, щелочно- и редкоземельных металлов с тридентатным дифенилметанидным лигандом. Всероссийская конференция “IV Российский день редких земель”, 15-16 февраля 2018, ИНЭОС РАН, 95.

13. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А., Бис(алкильные) комплексы Ln(II) и Ca – универсальные катализаторы межмолекулярных реакций гидрофункционализации алкенов и ацетиленов. Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (ИНЭОС OPEN CUP 2017). Москва, 19–21 ноября 2018, 56–59.

14. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А., АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ln(II) И Ca В КАТАЛИЗЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ, Всероссийская конференция “V Российский день редких земель”, 14-15 февраля 2019, ИМХ РАН, 79

15. Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Cherkasov A.V., Shavyrin A.S., Trifonov A.A., ALKYL COMPLEXES OF ALKALINE AND RARE-EARTH METALS WITH TRIDENTAL DIPHENYLMETHANIDO LIGAND. International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures), September 16-21, 2019, Nizhny Novgorod, Russia, 32.

16. Khristolyubov D.O., Fayoumi A., Lyubov D.M., Trifonov A.A., Rare- and alkaline earth metal complexes with substituted diphenylmethanido ligands – synthesis, structures and reactivity, EICC-5 Moscow, June 24-28, 2019, 182.

17. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонова А.А., АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ln(II) И Ca В КАТАЛИЗЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ, Всероссийская

конференция “V Российский день редких земель”, 14–15 февраля 2019, ИМХ РАН, 79.

18. Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Cherkasov A.V., Shavyrin A.S., Trifonov A.A., THE FIRST $\text{NC}_{\text{sp}^3}\text{N}$ PINCER LIGAND IN THE COORDINATION CHEMISTRY OF LANTHANIDES AND SYNTHESIS HOMOLEPTIC STABLE COMPLEXES, International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019», 18–22 November, 2019, Moscow, Russia, 175.

19. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Черкасов А.В., Трифонов А.А., СМЕШАННО-АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ln^{+3} С ТРИДЕНТАТНЫМ ДИФЕНИЛМЕТАНИДНЫМ ЛИГАНДОМ, «VI Российский день редких земель», 17–19 февраля, Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020, 72.

20. Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А., Исследование реакционной способности связи М-С в трис-алкильных гетеролептические комплексы лантаноидов, XXIV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ, Нижний Новгород, 20-22 апреля 2021, 138.