

На правах рукописи



Базанов Андрей Андреевич

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С ЭКРАНИРУЮЩИМ
АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ**

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2024

Работа выполнена в лаборатории лиганд-промотируемых реакций в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель: **Федюшкин Игорь Леонидович,**
доктор химических наук, профессор, академик
Российской академии наук, директор ФГБУН
Институт металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Болотин Дмитрий Сергеевич,**
доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры органической химии Института химии
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный
университет

Гришин Иван Дмитриевич,
доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза)
химического факультета ФГАОУ ВО Национальный
исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского,

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева Сибирского отделения Российской
академии наук

Защита диссертации состоится «26» июня 2024 года в 10:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/files/2024/1458/diss-Vazanov-1458.pdf> и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23/5, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 О.Г. Замышляевой, e-mail: zam.olga@mail.ru

Автореферат разослан «15» мая 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.х.н., доцент



О.Г. Замышляева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Уникальные химические свойства металлокомплексов часто обусловлены лигандами. Например, использование таких хиральных лигандов, как диэтил-2R,3R-тарtrat (DET), бисфосфины (R,R)-DiPAMP и (S)-BINAP, аминспирт 1R,2S,3R,4S-DAIB, позволило осуществить асимметрическое гидрирование функционализированных олефинов и кетонов (Knowles, Noyori), эпоксидирование аллильных спиртов (Sharples) и образование C–C связей (Noyori) с высокой энантиоселективностью. В 2001 году перечисленные ученые были удостоены Нобелевской премии за работы в области энантиоселективного катализа.

Интересными как с фундаментальной, так и с практической точек зрения являются азотсодержащие лиганды, в частности, α -димины – производные 1,3-диаза-1,4-бутадиена (dab или dad) и 1,2-бис(арилимино)аценафтена (Ar-bian). Известные с начала 1990-х годов комплексы поздних переходных металлов с данными лигандами, называемые катализаторами Брукхарта, демонстрируют высокую каталитическую активность в полимеризации этилена и α -олефинов. По ряду параметров катализаторы Брукхарта превосходят катализаторы Циглера-Натта и уже достаточно широко применяются в промышленности. Образование полимеров с высокой молекулярной массой на никелевых катализаторах Брукхарта объясняется наличием объемных арильных заместителей 2,6-R₂C₆H₃ при атомах азота лигандов. Таким образом, молекулярный дизайн новых лигандных систем путем варьирования заместителей при атомах азота является актуальной задачей.

Соединения непереходных металлов с Ar-bian лигандами начали активно исследоваться с начала 2000 годов. Было показано, что ключевым свойством аценафтендиминов является их способность обратимо принимать до четырех электронов, выступая, таким образом, в качестве «электронных резервуаров». Редокс-активность и функциональная лабильность лиганда обеспечивает его непосредственное вовлечение в химические реакции (non-innocent ligand) с органическими субстратами с образованием продуктов необычного строения. Кроме того, аценафтен-1,2-димины представляют большой интерес в качестве лигандов, способных стабилизировать низкие степени окисления металлов, что позволяет получить высокореакционные металлоцентры.

В настоящее время наиболее используемым лигандом аценафтен-1,2-диминового ряда является 1,2-бис-[(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian). Он способен стабилизировать связь M–M (M = Zn, Al, Ga). Производные (dpp-bian)M–M(dpp-bian) демонстрируют уникальную реакционную способность по отношению к субстратам различной природы. Например, производное галлия (дигаллан) способно обратимо присоединять алкины путем [4+2] циклоприсоединения по фрагменту Ga–N–C, а диалан – также обратимо присоединять диоксид углерода.

Широкое применение *dpp-bian* во многом обусловлено тем, что он содержит объемные 2,6-ди-*изо*-пропилфенильные заместители. Гораздо реже встречаются металлокомплексы с такими заместителями при атомах азота как, Me_3Si , 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 2,5-*t* $\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ и 2- PhC_6H_4 . Мы полагаем, что увеличение стерической загруженности дииминового фрагмента 1,2-бис(арилимино)аценафтена будет способствовать, с одной стороны, стабилизации низких степеней окисления металлов за счет их экранирования объемными заместителями, с другой – за счет снижения координационного насыщения металла донорными молекулами растворителя позволит получить реакционно-способные производные, которые могут найти применение в органическом синтезе и катализе.

Цель работы заключается в синтезе и изучение строения и свойств комплексов металлов 1, 2 и 13 групп, содержащих экранирующий Ar^{BIG} -*bian* лиганд (Ar^{BIG} -*bian* = 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен).

Для достижения поставленных целей решались следующие **задачи**:

1. разработка методов синтеза комплексов непереходных металлов с Ar^{BIG} -*bian* лигандом в различных восстановленных состояниях;
2. установление строения вновь полученных соединений, как в растворе, так и кристаллическом состоянии современными физико-химическими методами;
3. получение данных о реакционной способности синтезированных комплексов с малыми молекулами, а также субстратами, содержащими подвижный атом водорода или кумулированные двойные связи;
4. сопоставление данных о строении и свойствах полученных Ar^{BIG} -*bian* производных и известных комплексов на основе других Ar -*bian* лигандов, в частности, *dpp-bian*.

Степень разработанности темы. Существенный вклад в изучение строения и свойств соединений металлов главных групп с α -дииминовыми лигандами внесли исследования профессоров Gerard van Koten, Alan H. Cowley, Nicholas J. Hill, Cameron Jones, Kazushi Mashima. В последние годы по данной тематике активно ведутся работы в научном коллективе под руководством профессора Xiao-Juan Yang. Однако, исследований, посвященных комплексообразованию непереходных металлов с лигандами α -дииминового ряда, в том числе, Ar -*bian*, у которых экранирующая способность области координации металла значительно превосходит экранирующую способность *dpp-bian*, до данного диссертационного исследования не проводилось.

Научная новизна заключается в следующем:

1. синтезированы и детально охарактеризованы гомо- и гетерометаллические производные металлов главных подгрупп с 1,2-бис(арилимино)аценафтенным лигандом Ar^{BIG} -*bian* в различных восстановленных формах; показано, что объемные бензгидриларильные заместители способствуют образованию мономерных, низкокоординационных комплексов;

2. в производных элементов 1 и 2 групп с $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лигандом выявлены короткие контакты между ионами металлов и π -системами фенильных колец бензгидрильных групп;
3. впервые с участием комплекса непереходного металла реализована изобензпинаколятная димеризация кетильных радикалов;
4. установлены способы связывания малых молекул комплексами магния и алюминия с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$;
5. продемонстрирована возможность гидроборирования бисформиата алюминия, полученного реакцией $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlH}_2]^- \{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+$ с CO_2 .

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты дополняют фундаментальные представления о строении и свойствах координационных соединений непереходных металлов с редокс-активными лигандами, что позволяет разрабатывать новые эффективные методы трансформации органических и неорганических субстратов с участием комплексов элементов главных подгрупп.

Методология и методы исследования. Для получения комплексов металлов 1 и 2 группы с анион-радикальной и дианионной формами $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда был использован подход, состоящий в прямом восстановлении лиганда щелочными и щелочноземельными металлами. Гидриды алюминия были получены восстановлением диимина алюмогидридом лития, а хлорсодержащие производные алюминия – восстановлением $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ металлом в присутствии хлорида алюминия (активирующее комплексообразование Г.А. Абакумова). Все полученные в работе комплексы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому манипуляции, связанные с их синтезом, выделением и идентификацией выполнялись с использованием вакуумной системы, стандартной техники Шленка и аргонового сухого бокса (MBraun). Состав и строение новых соединений устанавливали спектральными (ЯМР, ЭПР, ИК) и дифракционными (РСА) методами, а также элементным анализом.

Положения, выносимые на защиту:

1. методы получения соединений s- и p- элементов, содержащих пространственно загруженный $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганд, и экспериментальные данные об их строении в кристаллическом состоянии и в растворе;
2. результаты исследования взаимодействия $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ комплекса магния с субстратами, содержащими связи $\text{C}=\text{O}$, а также $\text{C}-\text{H} / \text{O}-\text{H}$ кислотами;
3. данные о продуктах реакций производных алюминия с оксидом углерода (IV), аммиаком и гетерокумуленами;
4. результаты исследования гидроборирования бисформиатного комплекса алюминия на основе $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ различными боранами.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в анализе и систематизации литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, подготовке образцов для анализа методами спектроскопии ЯМР, ЭПР, а

также ИК-спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов по результатам работы и их обобщении в виде научных статей и тезисов докладов. Рентгеноструктурные эксперименты проведены в ИМХ РАН к.х.н. Р.В. Румянцевым, к.х.н. Е.В. Барановым, А.В. Черкасовым и аспирантом Е.А. Козловой, а также в Институте химии Технического университета Берлина г-ой Паулой Никсдорф. ИК спектры записаны в ИМХ РАН д.х.н. О.В. Кузнецовой и к.х.н. Н.М. Хамалетдиновой, спектры ЭПР зарегистрированы в ИМХ РАН д.х.н. В.А. Куропатовым и к.х.н. К.А. Кожановым, спектры ЯМР – в ИМХ РАН к.х.н. А.С. Шавыриным и к.х.н. М.В. Москалевым. Элементный анализ выполнен к.х.н. О.В. Новиковой в ИМХ РАН. Автор выражает благодарность всем, кто принимал участие в экспериментальной работе, а также в обсуждении результатов, особенно академику РАН И.Л. Федюшкину, профессору РАН А.А. Скатовой и к.х.н. М.В. Москалеву.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты исследований представлены на региональных, всероссийских и международных конференциях: «Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием» (Н. Новгород, 2018, 2019, 2020, 2022, 2023), «Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки)» (Н. Новгород, 2020, 2021, 2022), Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего - наука молодых» (Москва, 2021; Новосибирск, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Н. Новгород, 2022).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 6 статьях, опубликованных в журналах *Mendeleev Communications*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Journal of Organometallic Chemistry*, *Russian Journal of Coordination Chemistry* и *Известия Академии Наук. Серия химическая*, рекомендованных ВАК. Отдельные части работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-20205) и Российского научного фонда (проект № 20-13-00052).

Структура диссертации. Диссертация включает введение, обзор литературы, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (218 наименований). Работа изложена на 161 странице машинописного текста, включает 20 таблиц, 56 схем и 64 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений» в 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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез комплексов щелочных металлов с лигандом Ar^{BIG}-bian

Комплексы [(Ar^{BIG}-bian)M(THF)] (M = Li, **1**; Na, **2**; K, **3**) содержащие экранирующий аценафтен-1,2-диимин в анион-радикальном состоянии синтезированы восстановлением Ar^{BIG}-bian эквимольными количествами соответствующих металлов в тетрагидрофуране при 85 °С (Схема 1). Кристаллизацией из реакционной смеси выделены комплексы **1**, **2** и **3** в виде коричневых кристаллов.

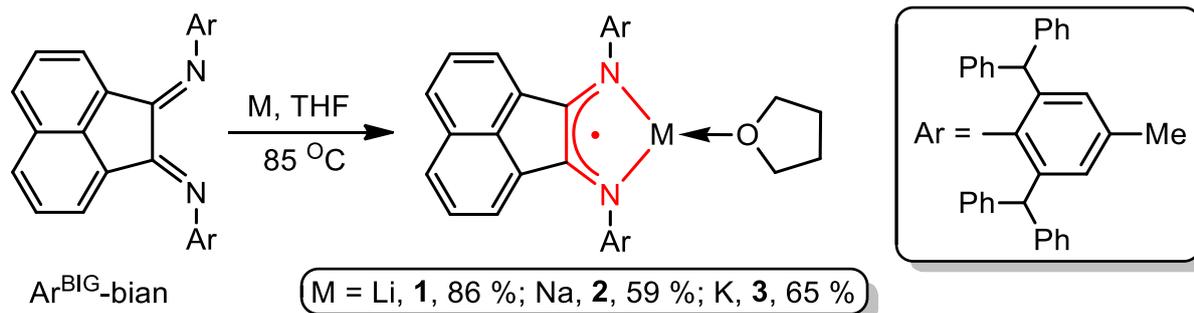


Схема 1. Синтез производных щелочных металлов **1-3** с анион-радикалом Ar^{BIG}-bian

Согласно данным PCA (Рис. 1, 2), увеличение ионных радиусов щелочных металлов при переходе от лития к натрию, а затем к калию вызывает отклонение иона металла от плоскости диимина (**1**: 0.18; **2**: 0.69; **3**: 1.11 Å). Выход щелочного металла из плоскости дииминового фрагмента в комплексах **2** и **3** (Рис. 2) объясняется электростатическими взаимодействиями ионов натрия или калия с π-системами фенильных колец (R₁ или R₁ и R₂) бензгидрильных заместителей. Расстояния M···R_{центр} равны 3.11 Å для **2**, а также 3.15 и 3.64 Å в случае **3**.

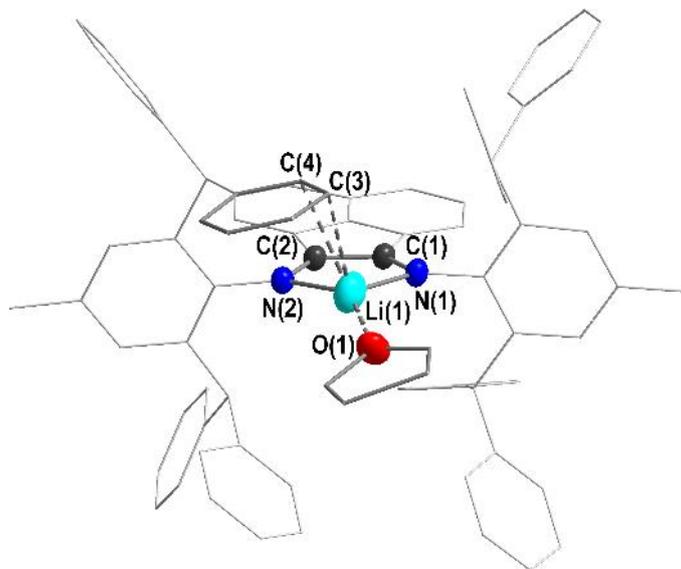


Рисунок 1. Молекулярная структура комплекса **1**. Здесь и на следующих рисунках тепловые эллипсоиды представлены с 30 % вероятностью. Атомы водорода не показаны

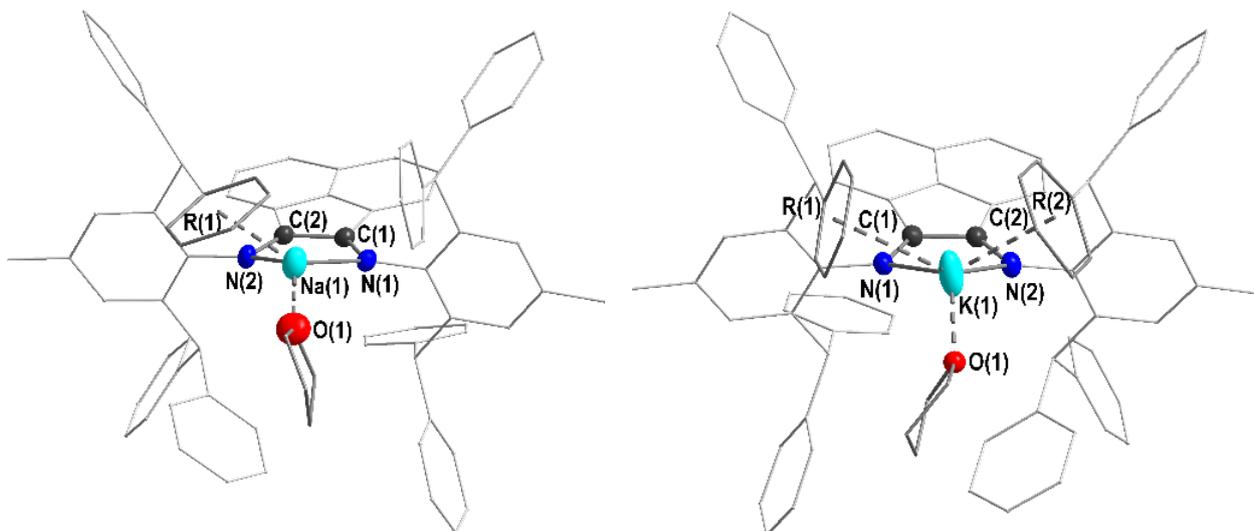


Рисунок 2. Молекулярные структуры комплексов **2**, **3**. Атомы водорода не показаны

Взаимодействие $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ с двукратным избытком лития или калия в тетрагидрофуран и 1,2-диметоксиэтано при 85 и 100 °С соответственно приводит к восстановлению лиганда до дианиона с образованием производных $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Li}(\text{THF})\}^{-}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^{+}]$ (**4**) и $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{K}\}^{-}\{\text{K}(\text{DME})_4\}^{+}]$ (**5**) (72 и 27 % соответственно, Схема 2). Реакции $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ с избытком натрия в 1,2-диметоксиэтано в присутствии 15-краун-5 приводит к образованию комплекса $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Na}(\text{DME})\}^{-}\{(15\text{-crown-5})\text{Na}(\text{DME})\}^{+}]$ (**6**, 53 %, Схема 2).

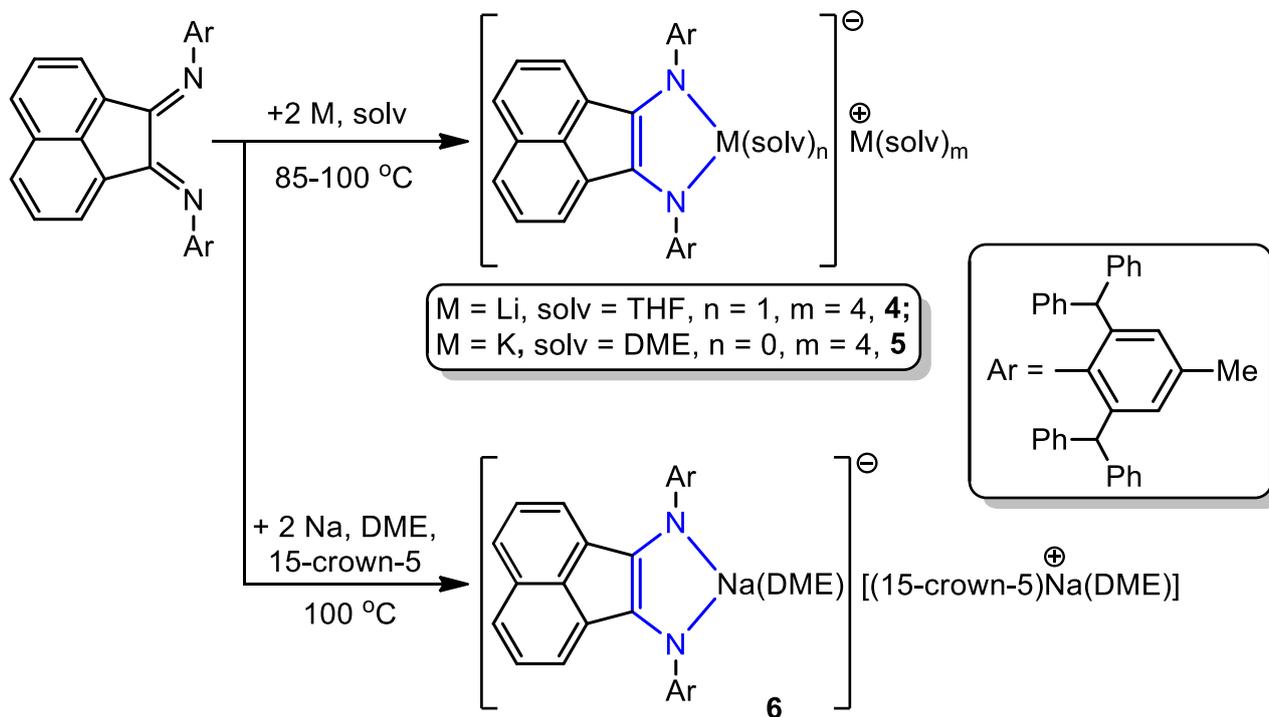


Схема 2. Синтез производных щелочных металлов **4-6** с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$

В продукте **5** ион калия, связанный с $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, экранирован и не может координировать молекулы растворителя (Рис. 3). Ориентация плоскостей Ph колец в направлении иона калия и короткие расстояния $\text{K}(1)\cdots\text{R}(\text{центр})$ (3.110(1), 3.083(0) и 3.215(1) Å) указывают на электростатическое взаимодействия иона калия с π -системами фенильных колец.

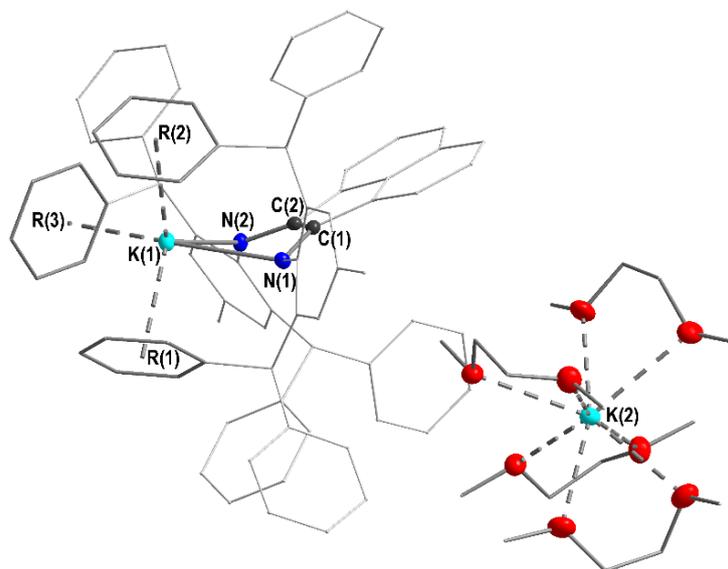


Рисунок 3. Молекулярная структура **5**. Атомы водорода не показаны

Таким образом, структуры соединений **1-6** имеют две отличительных черты: (1) в отличие от комплексов щелочных металлов с *dpp-bian* и *tms-bian* лигандами $\text{Ar}^{\text{BIG-bian}}$ производные не образуют димеров, поскольку ионы металлов в них экранированы объемными заместителями при атомах азота; (2) координационная ненасыщенность ионов металлов компенсируется взаимодействием с π -системами фенильных колец, которое носит в основном электростатический характер.

2. Синтез производных магния, содержащих $\text{Ar}^{\text{BIG-bian}}$

Нагревание $\text{Ar}^{\text{BIG-bian}}$ с избытком магния в присутствии каталитического количества MgI_2 в тетрагидрофуране приводит к образованию комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG-bian}})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ (**7**) с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG-bian}}$ (Схема 3). Комплекс **7** был выделен в кристаллическом состоянии с выходом 88 %.

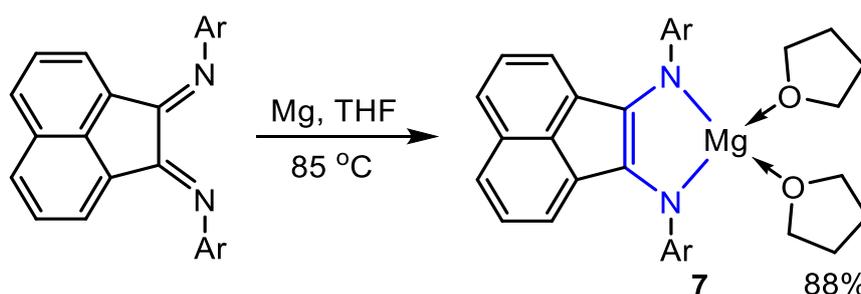


Схема 3. Восстановление $\text{Ar}^{\text{BIG-bian}}$ магнием

С целью получения из комплекса **7** бессольватного производного растворитель был заменен с тетрагидрофурана на толуол. Полученный раствора нагревали при 120 °С в течение 24 часов. При этом, однако, из координационной сферы магния удается удалить лишь одну молекулу тетрагидрофурана и получить мономерное производное $[(\text{Ar}^{\text{BIG-bian}})\text{Mg}(\text{THF})]$ (**8**) с выходом 23 % (Схема 4).

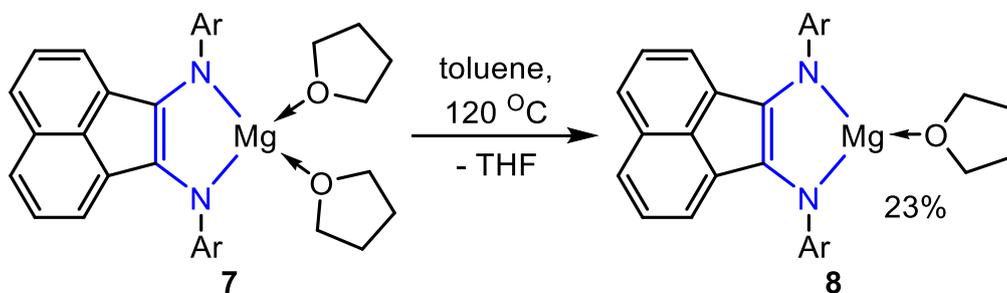


Схема 4. Элиминирование одной молекулы ТГФ из координационной сферы магния

По данным РСА в бисамидах **7** и **8** координационные числа атомов магния равны 4 и 3 соответственно (Рис. 4). Свободное пространство в координационной сфере магния в соединении **8** занимает одно фенильное кольцо бензгидрильного заместителя: расстояние $\text{Mg}(1)\cdots\text{C}(3)$ равно $2.527(1) \text{ \AA}$ (Рис. 4). Кроме того, в обоих производных **7** и **8** наблюдается выход атомов металла из плоскости дииминового фрагмента (0.49 и 0.33 \AA соответственно), что характерно для дианионов bian .

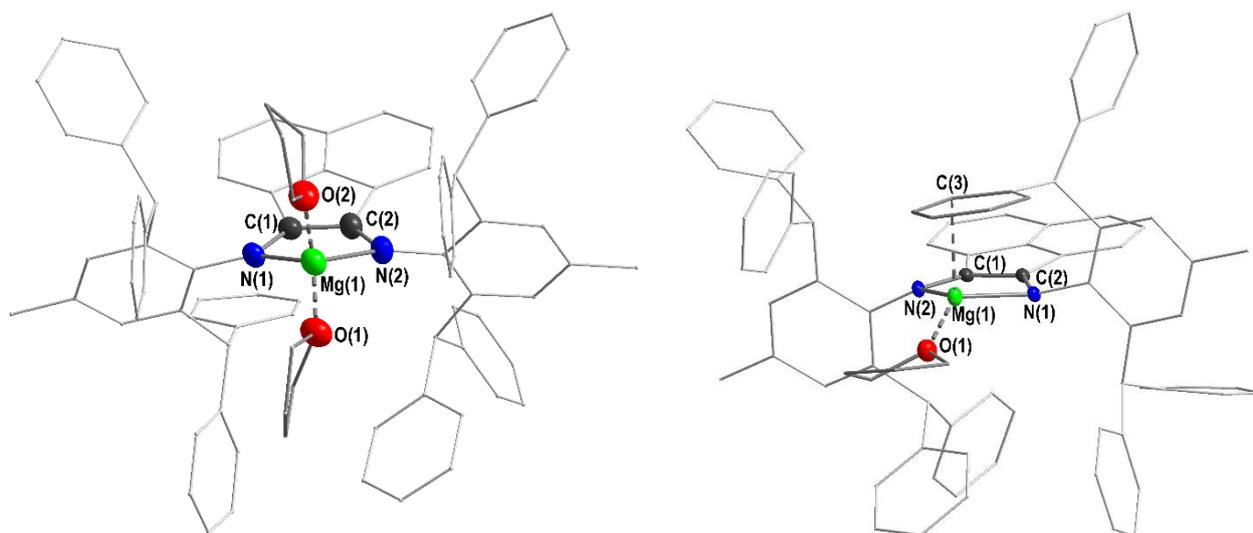


Рисунок 4. Структуры комплексов **7** (слева) и **8** (справа). Атомы водорода не показаны

Восстановление $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ избытком магния в присутствии 0.5 мольных эквивалентов йода в толуоле протекает, предположительно, с образованием бессольватного производного **9'** (Схема 5), выделить которое не удалось. Замена растворителя на тетрагидрофуран позволила получить из реакционной смеси красные кристаллы мономерного комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{MgI}(\text{THF})]$ (**9**, 84%), содержащего анион-радикал $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$.

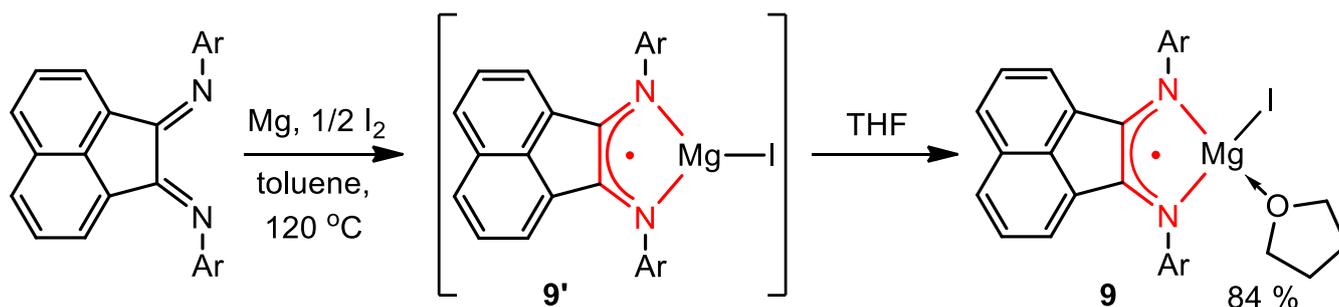


Схема 5. Синтез йодсодержащего производного магния с анион-радикалом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$

С целью получения бессольватного магниевое производного с дианионом Ar^{BIG} -bian или соединения со связью $\text{Mg}-\text{Mg}$, было проведено восстановление калием соединения **9'**, полученного *in situ* в толуоле (Схема 6). Вопреки ожидаемому, реакция не сопровождается элиминированием йодида калия и приводит к продукту восстановления лиганда калием до дианиона – димерному комплексу $[(\{\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\mu\text{-I})\}\text{K})_2]$ (**10**) с выходом 60 %, что в свою очередь, подтверждает существование бессольватного йодсодержащего производного **9'**.

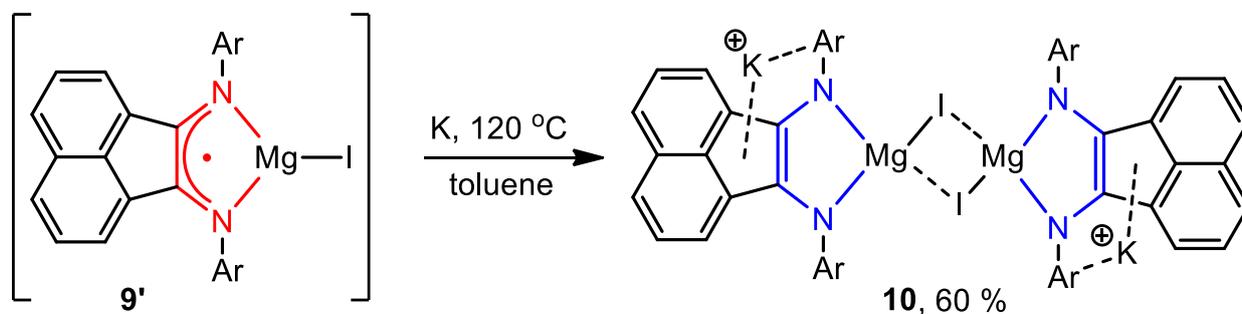


Схема 6. Синтез гетеробиметаллического производного магния **10**

По данным РСА соединение **10** (Рис. 5) представляет собой centrosymmetric димер с центром инверсии, находящимся на середине отрезка, соединяющего атомы йода.

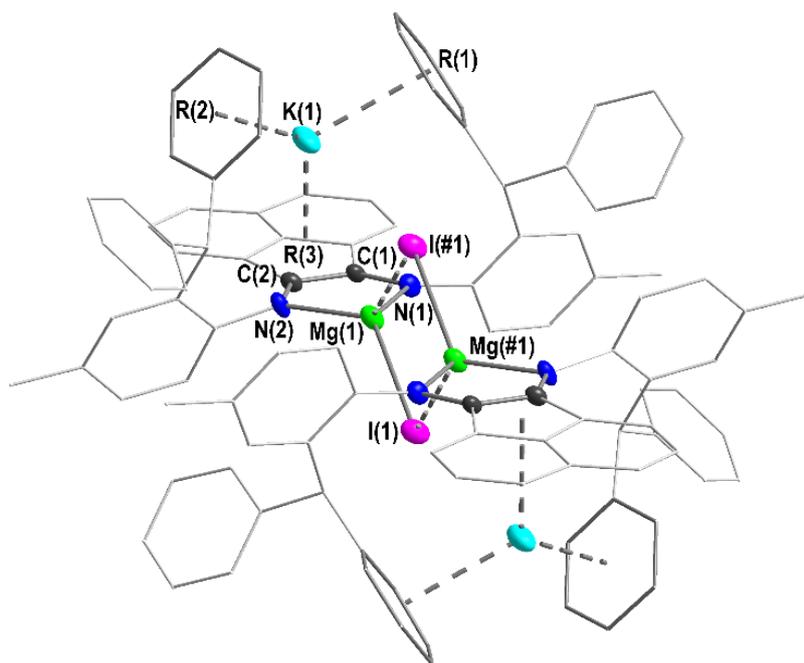


Рисунок 5. Молекулярная структура **10**. Атомы водорода не показаны. Некоторые фрагменты дибензгидрильных групп не показаны для наглядности

В молекуле **10** наблюдаются короткие контакты между катионом $\text{K}(1)$ и двумя фенильными кольцами $\text{R}(1)$ и $\text{R}(2)$ бензгидрильных заместителей, а также с пятичленным кольцом $\text{R}(3)$ аценафтоеновой части лиганда. Расстояния, $\text{K}(1)\cdots\text{R}(1)$, $\text{K}(1)\cdots\text{R}(2)$ и $\text{K}(1)\cdots\text{R}(3)$ равны 2.97, 2.89 и 2.77 Å соответственно.

Показано, что в случае соединений **7-9** пространственно загруженные N-арильные фрагменты препятствуют агрегации и ограничивают количество

координированных молекул растворителя, способствуя образованию мономерных низко-координационных комплексов.

3. Синтез производных алюминия с дианионом Ar^{BIG}-bian

Гидриды $[\{\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianAl}(\text{H}_2)\}^{-}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^{+}]$ (**11**) и $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlH}(\text{THF})]$ (**12**) получены соответственно действием LiAlH_4 и $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ на $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ (Схема 7). Производные **11** и **12** выделены в виде зеленых кристаллов из тетрагидрофурана и из смеси диэтиловый эфир/тетрагидрофуран с выходами 82 и 86 % соответственно.

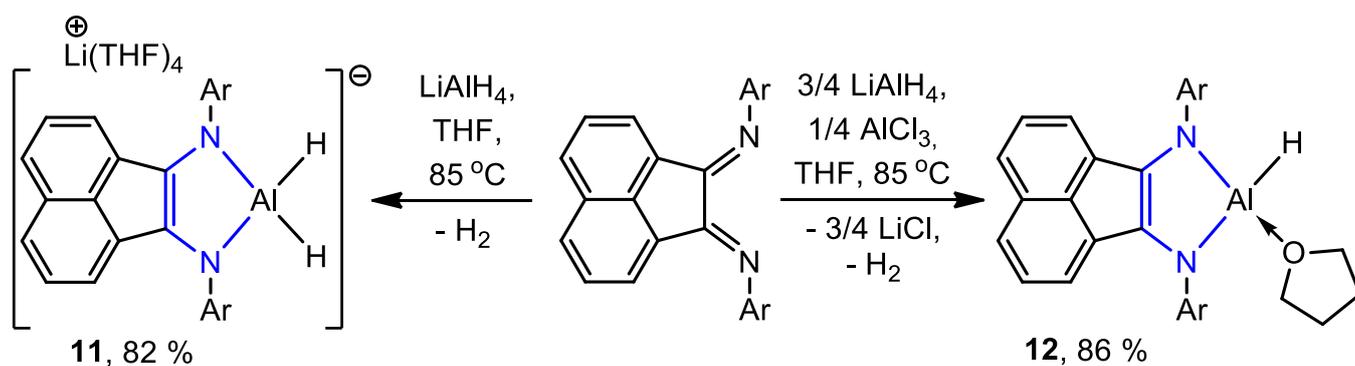


Схема 7. Синтез гидридных производных алюминия **11**, **12** с дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$

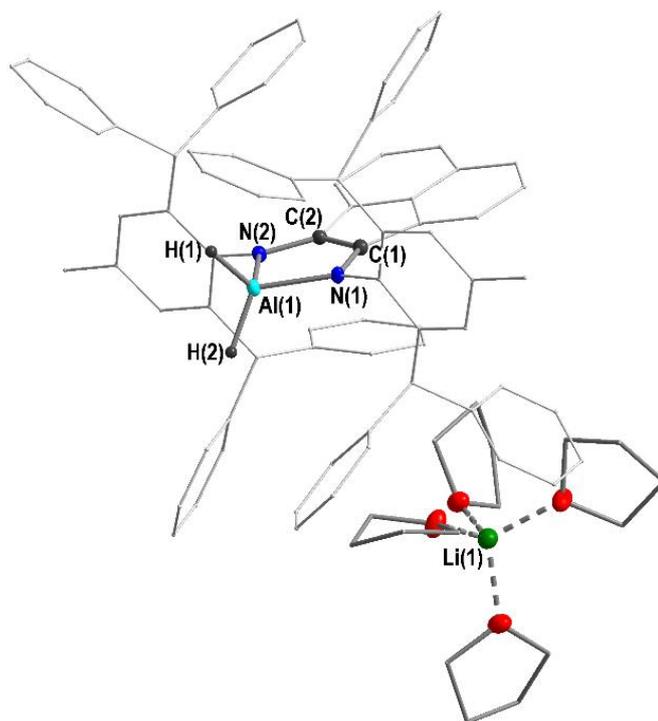


Рисунок 6. Структура **11**. Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны

При анализе структуры комплекса **11** (Рис. 6) обнаружено только одно существенное отличие от гидрида алюминия на основе dpp-bian : дигидрид **11** является сольватно-разделенной ионной парой, в то время как, гидридное dpp-bian производное алюминия является контактной ионной парой, в которой катионы связаны $\mu\text{-H}$ мостиком.

Необходимо отметить, что реакция $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ с одним эквивалентом LiAlH_4 приводит к образованию только продукта **11**, в отличие от аналогичного процесса для

дpp-bian, в котором параллельно происходит гидрирование связи С–С дииминового фрагмента. Таким образом, нами реализованы селективные методы синтеза гидридов алюминия, стабилизированных дианионом Ar^{BIG}-bian лиганда.

Взаимодействие Ar^{BIG}-bian с избытком алюминия при добавлении стехиометрических количеств хлорида алюминия в тетрагидрофуране (Схема 8) вызывает восстановление диимина до дианионного состояния с образованием комплекса [(Ar^{BIG}-bian)AlCl(THF)] (**13**, 78%).

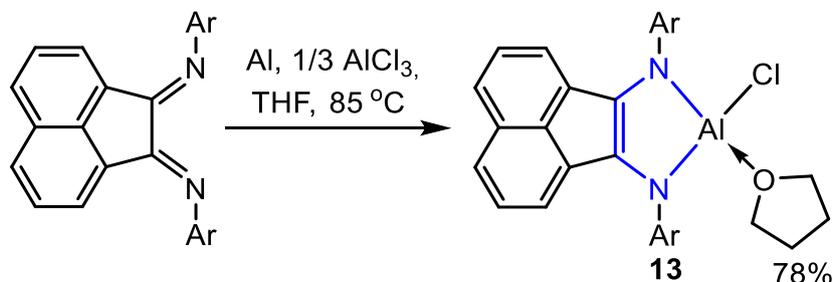


Схема 8. Синтез производного **13**

4. Гидролиз магниевого производного Ar^{BIG}-bianMg(THF)₂ (**7**)

При гидролизе комплекса **7** двукратным избытком дегазированной воды в тетрагидрофуране образуется диамин [Ar^{BIG}-bianH₂(THF)] (**14**), выделенный в виде фиолетовых кристаллов с выходом 73 % (Схема 9).

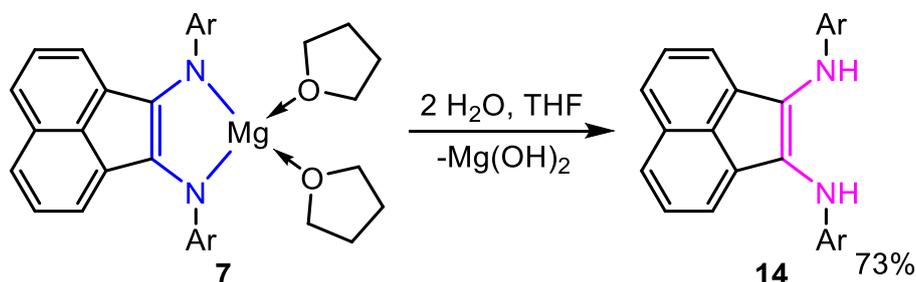


Схема 9. Получение диамина **14**

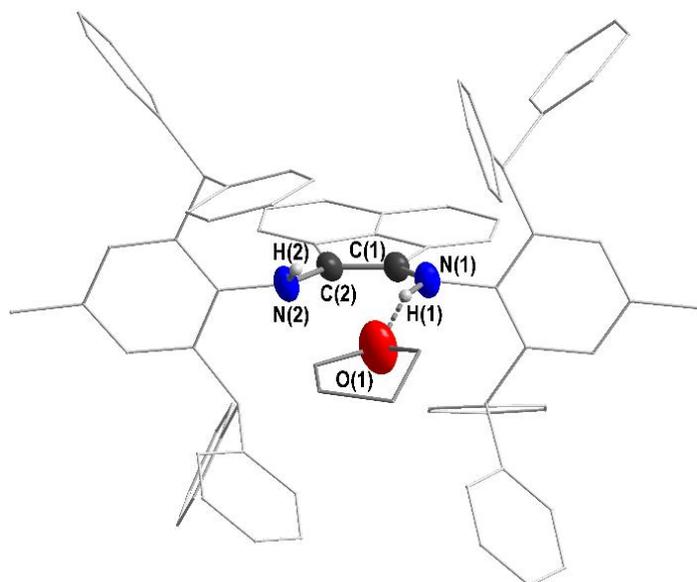


Рисунок 7. Молекулярная структура **14**. Атомы водорода за исключением Н(1) и Н(2) не показаны

Интересной структурной особенностью соединения **14** (Рис. 7) является образование водородной связи между атомом кислорода молекулы тетрагидрофурана и одним из атомов водорода, связанным с атомом азота. Расстояние $H(1)\cdots O(1)$ составляет 2.17(3) Å.

5. Взаимодействие Ar^{BIG} -bianMg(THF)₂ (**7**) с бензофеноном

При восстановлении бензофенона комплексом **7** образуется производное **15'**, содержащее кетильный радикал. Димеризация производного **15'** за счет рекомбинации кетильных радикалов протекает с изомеризацией бензпинаколятного фрагмента, давая комплекс $[(Ar^{BIG}\text{-bian})Mg(OC(Ph)_2C_6H_5C(Ph)O)Mg(Ar^{BIG}\text{-bian})]$ (**15**) (Схема 10), который был выделен из смеси тетрагидрофуран/*n*-гексан в виде красных кристаллов с выходом 72 %.

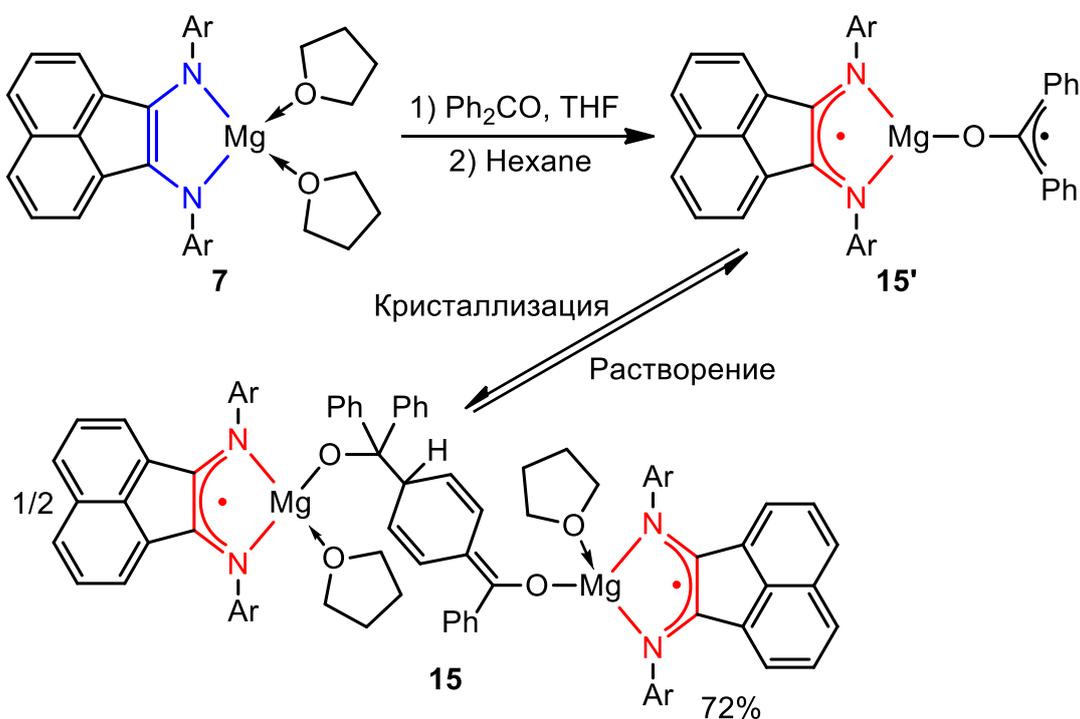


Схема 10. Восстановление бензофенона бисамидом магния **7**

Димер **15** является первым примером комплекса металла главной подгруппы, который содержит изобензпинаколятный фрагмент.

Существование кетильного производного **15'** в растворе было доказано методом ЭПР. В матрице толуола при 130 К соединение **15** дает сигнал в половинном поле, характерный для бирадикала. В нулевом поле ($g = 2.0$) параметры ЭПР сигнала ($D = 14$ мТл, $E = 0$ мТл, Рис. 8) позволяют оценить расстояние между центрами локализации неспаренных электронов, которое равно 5.83 Å. Это значение незначительно больше расстояния между атомами C(2) и C(5) (5.46 Å) в **15**, которое можно принять за расстояние между радикальными центрами в **15'**.



Рисунок 8. Спектр ЭПР соединения **15** в 2-Ме-ТГФ (130 К)

6. Взаимодействие $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianMg}(\text{THF})_2$ (**7**) с диоксидом углерода

Другим примером взаимодействия бисамида **7** с молекулой, содержащей связь $\text{C}=\text{O}$, является реакция **7** с диоксидом углерода. Добавление к охлажденному раствору комплекса **7** избытка CO_2 приводит к бискарбаматному производному $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})(\text{CO}_2)_2\text{Mg}(\text{THF})_2]$ (**16**, Схема 11). Продукт **16** практически мгновенно выпадает в осадок из реакционной смеси в виде красного мелкокристаллического порошка (30 %), нерастворимого в органических средах.

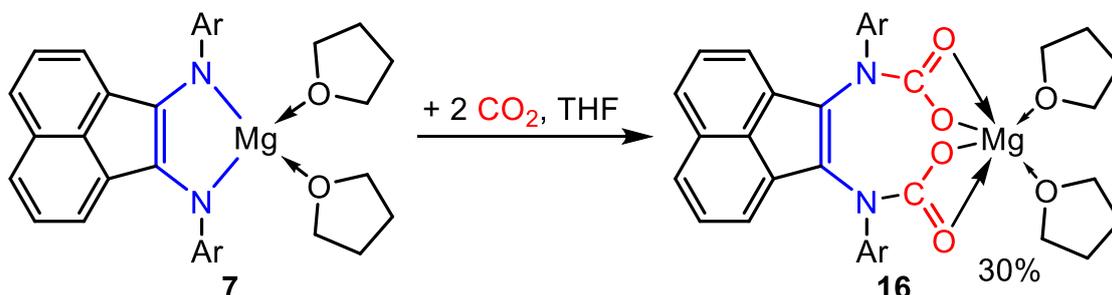


Схема 11. Связывание диоксида углерода бисамидом магния **7**

С целью характеристики **16** методами спектроскопии ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), включая гомо- и гетероядерные корреляционные методы ($^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HSQC и HMBSC), а также для оценки полноты протекания реакции был проведен её мониторинг ЯМР ампуле. Полученные данные свидетельствуют о том, что соединение **16** является основным продуктом этой реакции.

7. Взаимодействие $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianAl}(\text{H}_2)]\text{-}[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (**11**) с диоксидом углерода

Действие избытка диоксида углерода на комплекс **11** в тетрагидрофуране приводит к продукту внедрения CO_2 по обеим $\text{Al}\text{-H}$ связям – бисформатному комплексу $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}\{\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O}\}_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**17**, Схема 12), который выделен в кристаллическом состоянии из смеси тетрагидрофуран/*n*-гексан с выходом 92 %.

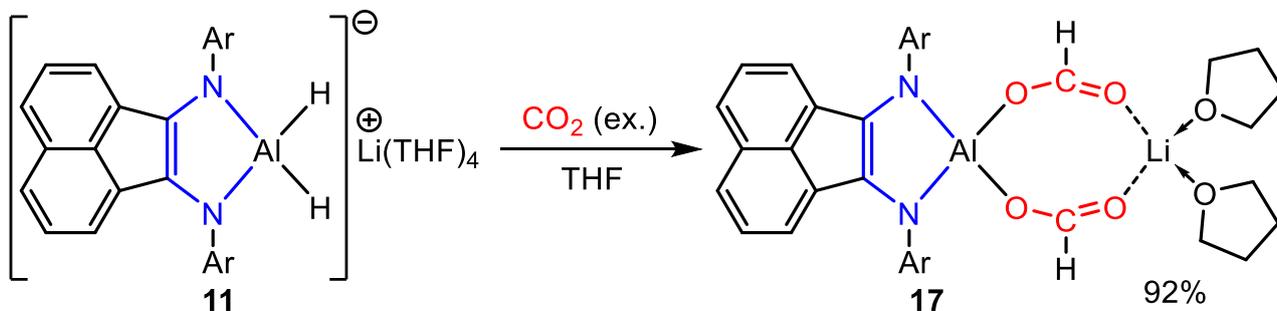


Схема 12. Связывание диоксида углерода производным алюминия **11**

Хотя по данным РСА формиатные группы в соединении **17** (Рис. 9) кристаллографически неэквивалентны, они имеют близкую геометрию. В каждом формиатном лиганде связи С–О отличаются примерно на 0.07 Å (C(3)–O(1) 1.286(2), C(3)–O(3) 1.212(2) Å; C(4)–O(2) 1.284(2), C(4)–O(4) 1.204(2) Å). Более короткие связи С–О соответствуют карбонильным группам, координированным к иону лития. Связывание атома лития с формиатными группами приводит к формированию восьмичленного металлоцикла.

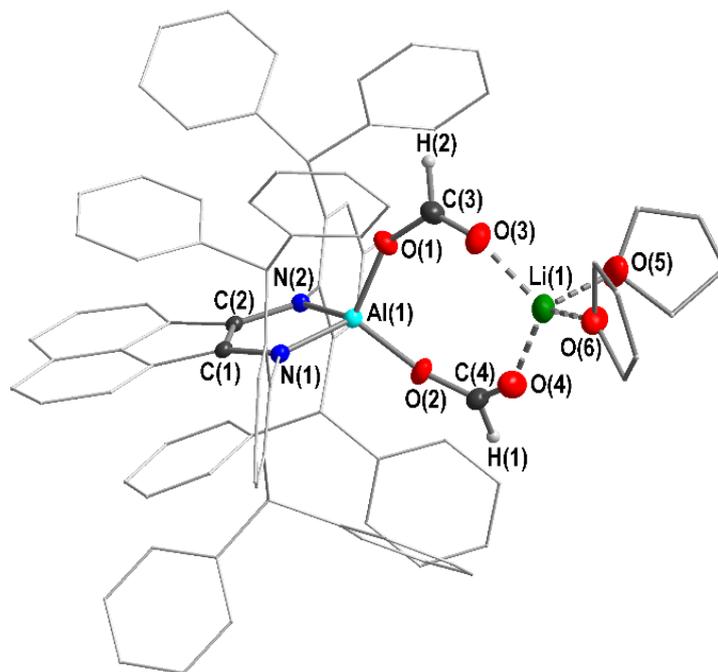


Рисунок 9. Структура **17**. Атомы водорода за исключением H(1) и H(2) не показаны

8. Взаимодействие производных алюминия с аммиаком

Для определения возможности использования комплекса **17** в качестве катализатора реакций N-метилирования аминов диоксидом углерода в присутствии восстановителей без использования потенциально опасных реагентов, таких как метилйодид и диазометан, нами было исследовано взаимодействие **17** с аммиаком. Добавление одного мольного эквивалента NH₃ к раствору бисформиата **17** приводит к продукту [(Ar^{BIG}-bian)Al(NH₃)(μ-OC(H)O)₂Li(THF)₂] (**18**, 70 %, Схема 13). Вопреки желаемому NH₃ не атакует формиатные лиганды, но координируется алюминием.

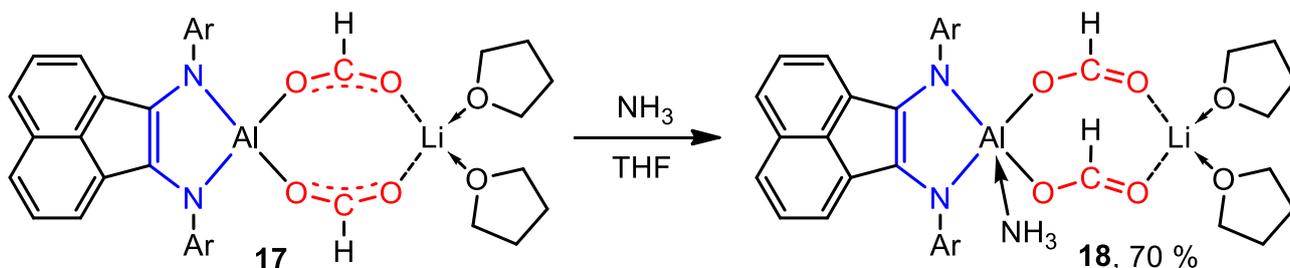


Схема 13. Взаимодействие аммиака с формиатным производным **17**

Другим примером координации аммиака является ионно-построенное соединение $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2$ (**19**), образующееся при взаимодействии избытка аммиака с комплексом **13**. Реакция легко протекает в бензоле. При этом аммиак вытесняет из координационной сферы алюминия не только нейтральную молекулу тетрагидрофурана, но и анион хлора (Схема 14). Продукт реакции **19** выделен в виде зеленых кристаллов (69 %) из смеси бензол/*n*-гексан.

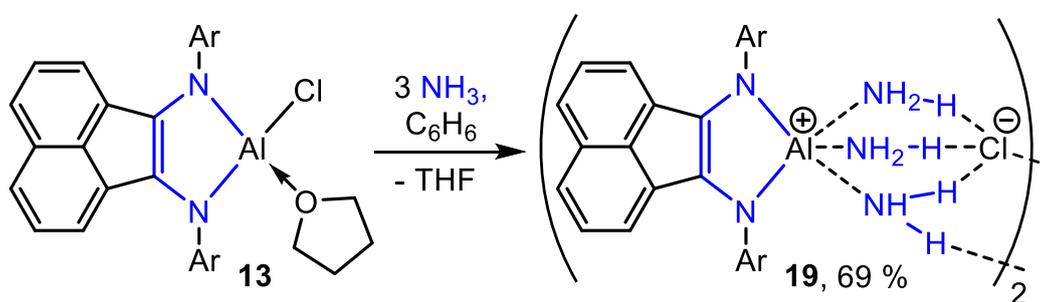


Схема 14. Связывание аммиака производным алюминия **13**

Метод DFT (B3LYP/6-31G(d)) указывает на увеличение заряда атома алюминия по Малликену с 0.895 до 1.049 $|e|$ при переходе от соединения **13** к продукту **19**. Согласно данным РСА (Рис. 10) анион хлора связан с одним атомом водорода каждой из трёх молекул аммиака: расстояния $\text{H}(1)\cdots\text{Cl}(1)$, $\text{H}(2)\cdots\text{Cl}(1)$ и $\text{H}(3)\cdots\text{Cl}(1)$ равны 2.261(14), 2.364(16) и 2.343(18) Å соответственно. Все три значения не превышают сумм их Ван-дер-Ваальсовых радиусов водорода и хлора.

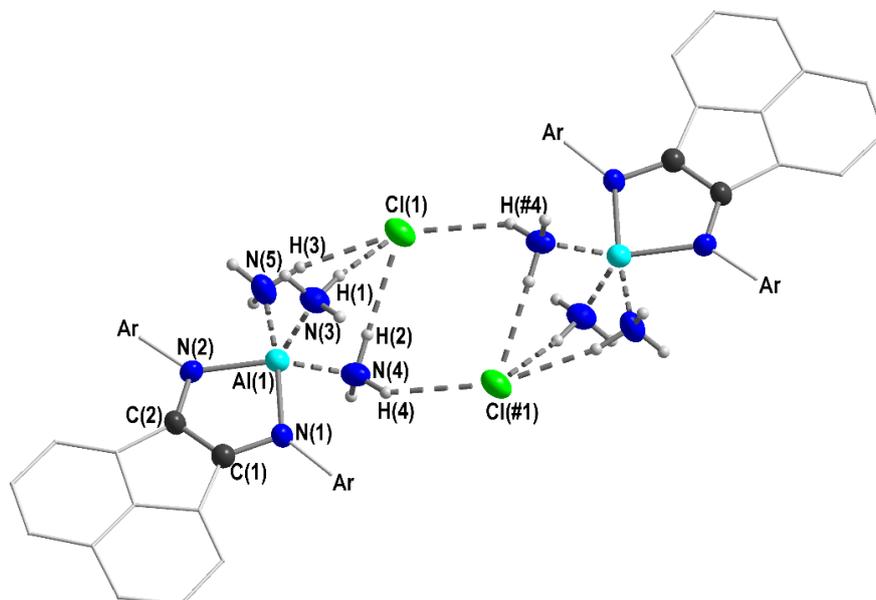


Рисунок 10. Молекулярная структура **19**. Атомы водорода, за исключением атомов водорода на аммиачных лигандах, а также дибензгидрильные группы не показаны

Димерная структура продукта **19** образована за счёт взаимодействия иона хлора одной половинки молекулы с одним из атомов водорода молекулы аммиака второй половинки молекулы: $\text{H}(4) \cdots \text{Cl}(\#1) 2.524(17) \text{ \AA}$.

9. Связывание изоэлектронных аналогов CO_2 дигидридом алюминия

Добавление к раствору комплекса **11** двух мольных эквивалентов циклогексил- или фенилизотиоцианата, являющихся изоэлектронными аналогами CO_2 , приводит к образованию бисформимидатных гетеробиметаллических комплексов $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OC}(\text{H})\text{NCy})_2]\text{Li}(\text{THF})$ (**20**) и $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OC}(\text{H})\text{NPh})_2]\text{Li}(\text{THF})_3$ (**21**) (Схема 15).

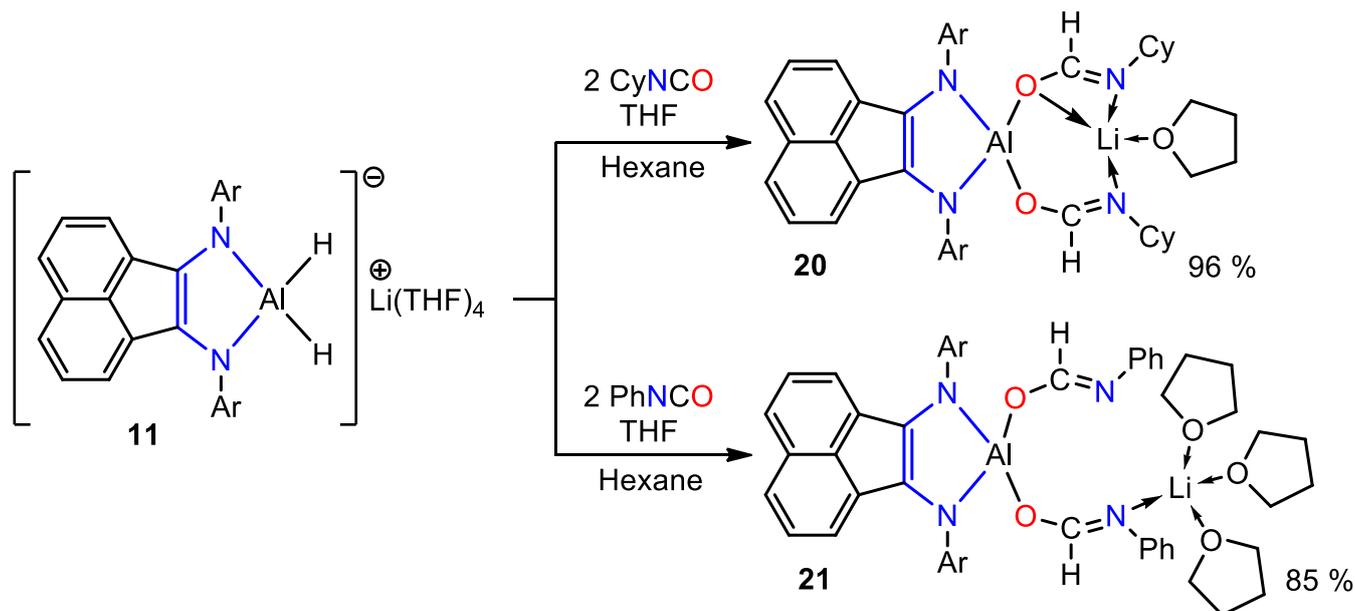


Схема 15. Внедрение изоцианатов по связям Al-H комплекса **11**

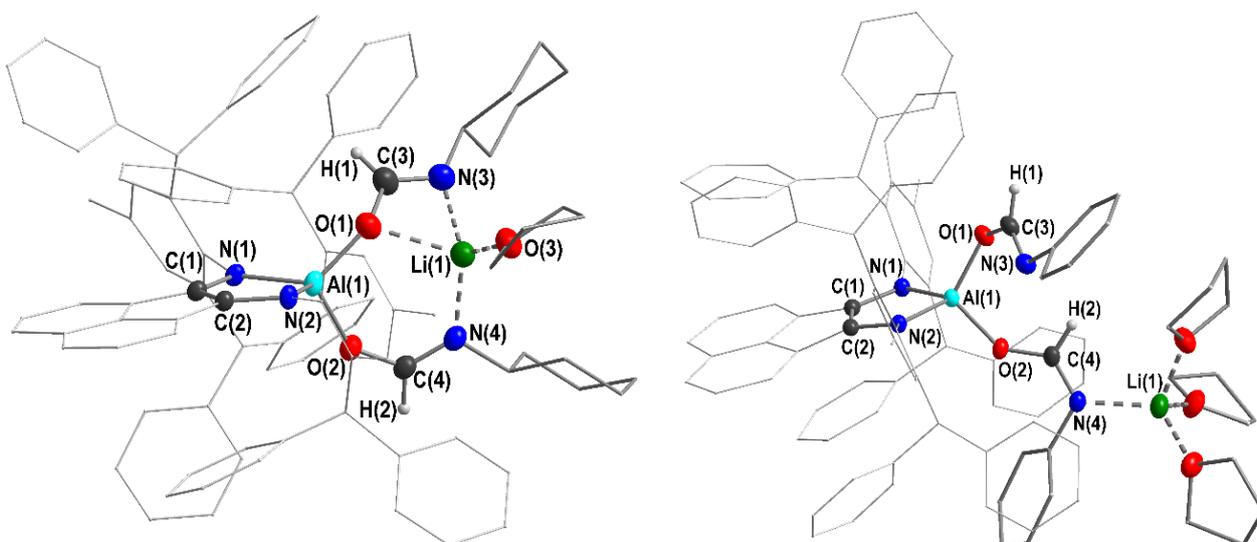


Рисунок 11. Структуры продуктов **20** (слева) и **21** (справа). Атомы водорода, кроме $\text{H}(1)$ и $\text{H}(2)$, не показаны

Соединения **20** и **21** выделены в кристаллическом состоянии с выходами 96 и 85 % соответственно. Реакции проходят селективно по связям C=O изоцианатов. Полученные соединения являются редкими примерами продуктов взаимодействия

гидридов металлов с изоцианатами по связям C=O. Согласно данным РСА продукта **20** (Рис. 11) внедрение двух молекул циклогексилизоцианата по связям Al–H приводит к формимидатным лигандам, которые координируются ионом лития. По-видимому, из-за стерических препятствий в комплексе **21** (Рис. 11) только один формимидатный лиганд координирован ионом лития.

Взаимодействие дигирида **11** с двумя мольными эквивалентами дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) в 1,2-диметоксиэтано, несмотря на наличие двух гидридных центров, протекает только по одной Al–H связи и даёт амидинат $[\{(Ar^{BIG}\text{-bian})Al(CyNC(H)NCy)\}Li(DME)_3]$ (**22**, Схема 16), выделенный в виде зеленых кристаллов с выходом 61 %.

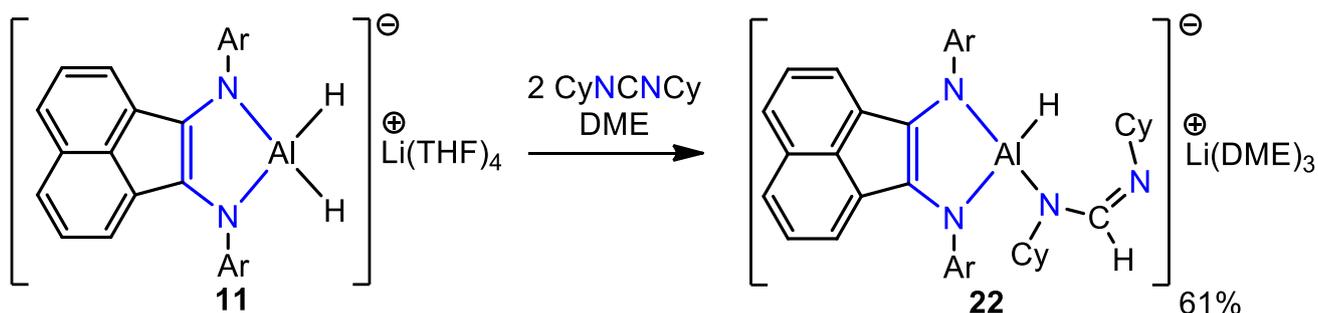


Схема 16. Внедрение дициклогексилкарбодиимида по связи Al–H комплекса **11**

Вероятно, невозможность внедрения второй молекулы гетерокумулена обусловлена стерическими затруднениями, создаваемыми как фенильными, так и циклогексильными заместителями двух азотсодержащих лигандов.

10. Гидроборирование формиатного производного алюминия

Восстановление **17** четырьмя мольными эквивалентами пинаколборана (HBpin) в бензоле приводит к соединению $[\{(Ar^{BIG}\text{-bian})Al(OBpin)(OCH_3)\}Li(THF)_2]$ (**23**), а также смеси 2-метокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана (pinBOCH₃) и 2,2'-оксибис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана) (pinBOBpin) (Схема 17). Оба формиатных лиганда соединения **17** гидрируются до метоксильных фрагментов, один из которых связывается пинаколятом и уходит в виде pinBOCH₃, а второй остается связанным атомом алюминия в комплексе **23**, который выделен из реакционной смеси в виде зеленых ромбоэдрических кристаллов с выходом 55 %.

Алкоксидный и борпинаколятный фрагменты в комплексе **23** формируют шестичленный гетероцикл, в котором атомы алюминия, лития и бора связаны друг с другом через атомы кислорода. Борсодержащие продукты pinBOCH₃ и pinBOBpin были идентифицированы методами ЯМР (¹H, ¹³C, COSY, HSQC) при проведении реакции в ЯМР ампуле.

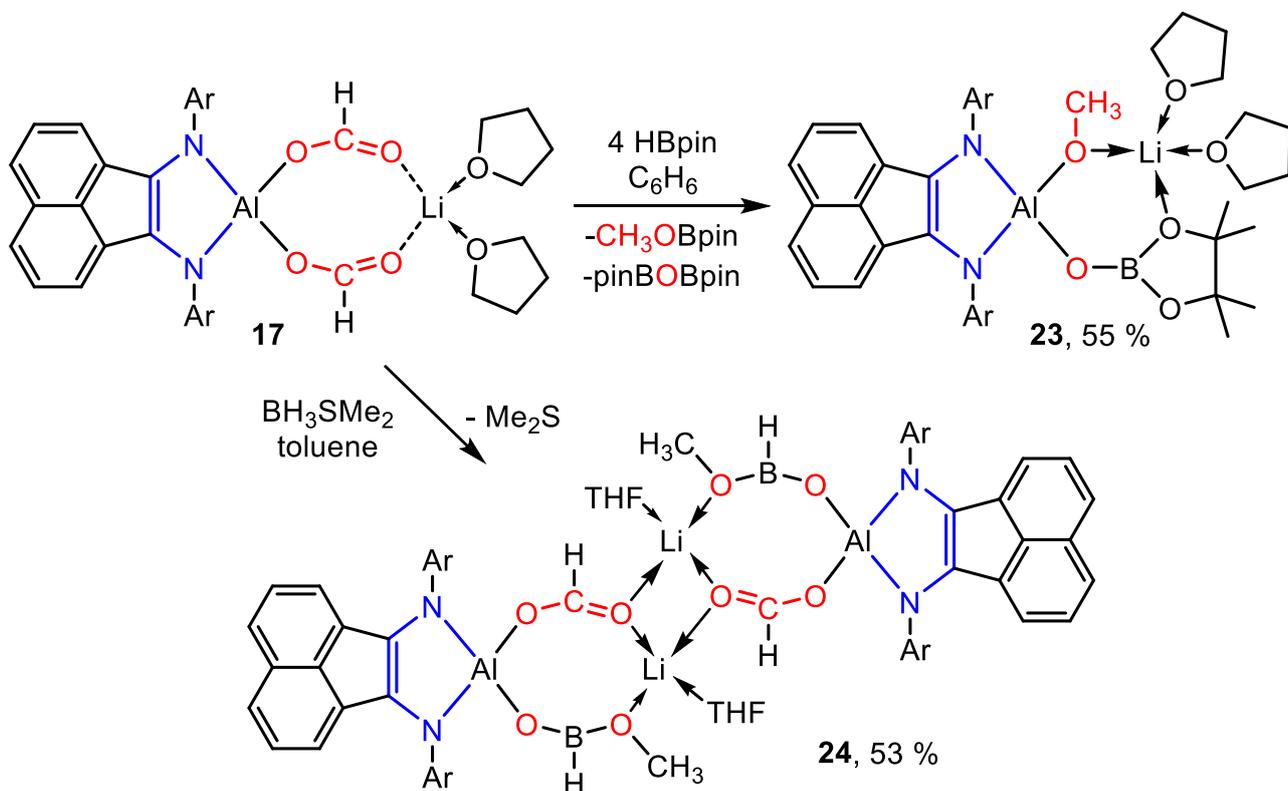


Схема 17. Гидроборирование **17** избытком HBpin и одним мольным эквивалентом $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$

Использование боран-диметилсульфида ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) для восстановления **17** в различных стехиометрических соотношениях приводит к образованию различных продуктов. Добавление одного мольного эквивалента $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ к раствору **17** в толуоле вызывает селективное гидроборирование одной формиатной группы и даёт димерное производное $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})(\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3)\text{Li}(\text{THF})\}_2]$ (**24**), которое выделено в виде синих ромбоэдрических кристаллов с выходом 53 % (Схема 17).

При действии на комплекс **17** двух мольных эквивалентов боран-диметилсульфида в условиях, аналогичных реакции, приводящей к производному **24**, происходит восстановление обеих формиатных групп до метоксильных с образованием соединения $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OBOCH}_3)_2\text{OLi}_2(\text{THF})_2\text{BH}_4\}_2]$ (**25**) (Схема 18). Кристаллизацией из толуольного раствора соединения **25** выделено в виде зеленых пластинчатых кристаллов с выходом 36 %. Относительно низкий выход соединения **25** может указывать на образование смеси продуктов. Наиболее вероятным сценарием, описывающим данный процесс, является первоначальное формирование продукта гидроборирования **24**, который затем взаимодействует со вторым эквивалентом $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Далее, в результате серий внутри- и межмолекулярных взаимодействий происходят перегруппировки, приводящие к образованию не только **25**, но и, вероятно, производного алюминия состава $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlOCH}_3]$, а также триметоксибороксина $(\text{CH}_3\text{OBO})_3$ в соотношениях 1/4:1/2:1/6 соответственно.

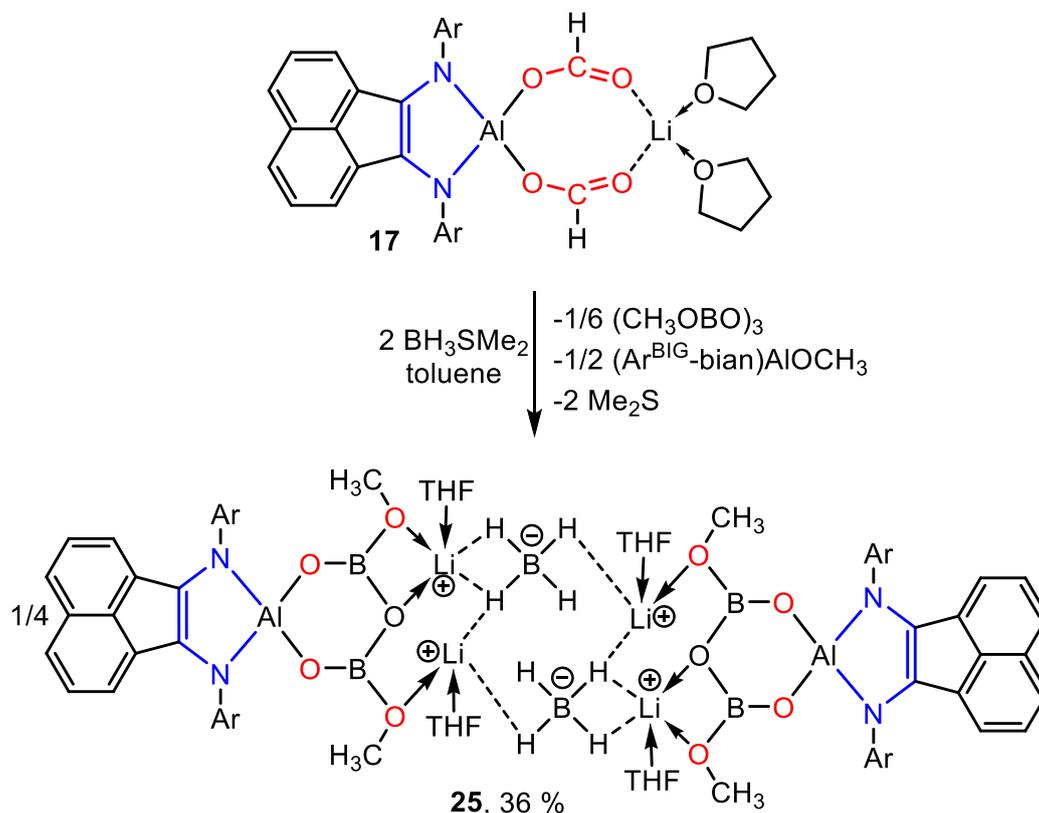


Схема 18. Гидроборирование **17** двумя мольными эквивалентами $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$

По данным РСА соединения **24** и **25** представляют собой центросимметричные димерные *at*-комплексы. В соединении **25** (Рис. 12), центр инверсии находится на линии, соединяющей атомы Li(2) и Li(#2). Димерная структура образуется благодаря коротким контактам гидрид-ионов боргидридных фрагментов с ионами лития. Каждая из BH_4 групп образует гидридные μ_3^2 мостики $\text{Li}(1)\cdots\text{H}(2)\cdots\text{Li}(2)$ и $\text{Li}(\#1)\cdots\text{H}(\#2)\cdots\text{Li}(\#2)$, в то время как мостики $\text{Li}(1)\cdots\text{H}(1)$, $\text{Li}(\#1)\cdots\text{H}(\#1)$, $\text{Li}(2)\cdots\text{H}(\#3)$ и $\text{Li}(\#2)\cdots\text{H}(3)$ относятся к μ_2^1 типу. В совокупности, атомы бора, лития и водорода формируют восьмичленную циклическую структуру, давая димер **25**.

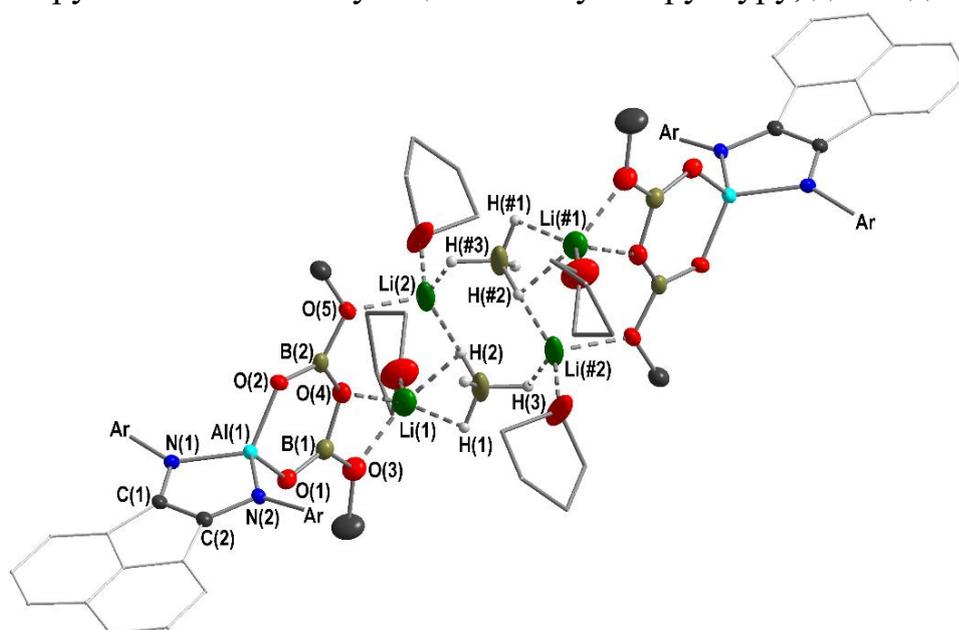


Рисунок 12. Молекулярная структура комплекса **25**. Атомы водорода за исключением боргидридных групп не показаны. Дибензгидрильные группы не показаны для наглядности

Таким образом, установлено, что при гидроборировании бисформиатного комплекса алюминия **17** пинаколбораном (1:4) происходит восстановление обеих формиатных групп с образованием смешанного производного, содержащего метоксильный и бороксильный фрагменты. Восстановление комплекса алюминия **17** диметилсульфидбораном BH_3SMe_2 в различных мольных соотношениях приводит к продуктам моно- или двойного гидроборирования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Восстановление аценафтен-1,2-диимина $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ ($\text{Ar}^{\text{BIG}} = 2,6\text{-(Ph}_2\text{CH)}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$) щелочными и щелочноземельными металлами в органических средах в отсутствие кислорода и влаги приводит к образованию соответствующих металлокомплексов, содержащих анион-радикал или дианион $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$. Соединения являются новыми; они детально охарактеризованы физико-химическими методами анализа, включая РСА. Координация π -систем Ph-колец Ar^{BIG} заместителей ионами металлов препятствует агрегации комплексов и сводит к минимуму количество координированных атомом металла молекул растворителя.
2. Реакционная способность $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ производных металлов существенно отличается от таковой полученных ранее dpp-bian аналогов ($\text{dpp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Например, комплекс $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ в реакциях с C–H и O–H кислотами не образует amino-амидных производных из-за экранирования металлоцентра Ar^{BIG} группами. Реакция с фенилацетиленом протекает с протонолизом обеих связей M–N и приводят к диамину $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{H}_2]$. В отличие от dpp-bian аналога в реакции с дифенилкетонем соединение $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Mg}(\text{THF})_2]$ даёт не бензопинаколят, а изобензпинаколят.
3. Предложены и реализованы селективные методы синтеза $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ производных гидридов алюминия. Типичными для них являются реакции внедрения по связи Al–H. Реакции комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{H}_2)]\text{-}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+$ с диоксидом углерода, изоцианатами и циклогексилкарбодиимидом дают соответствующие бисформиатное, формимидатные и амидинатное производные. Также комплекс катализирует реакции гидроборирования изоцианатов и карбодиимидов пинаколбораном.
4. Анион хлора и молекула THF в комплексе $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlCl}(\text{THF})]$ легко вытесняются из координационной сферы алюминия аммиаком, давая димер $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2$, образованный за счет мостиковых анионов хлора, связанных молекулами аммиака через водородные связи N–H...Cl.
5. Действие пинаколборана (pinBH) на бисформиат $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\mu\text{-OC(H)O})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (4:1) приводит к восстановлению обеих формиатных групп с образованием метокси-боратного производного $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OCH}_3)(\text{OBpin})\text{Li}(\text{THF})_2]$. Восстановление бисформиата диметилсульфидбораном BH_3SMe_2 в различных мольных соотношениях приводит к продуктам моно- и дигидроборирования.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи по теме диссертационного исследования:

1. Moskalev M. V. Reactions of Carbon Dioxide Bound to Aluminum Diimine Hydride with Borane Dimethyl Sulfide and Ammonia / M. V. Moskalev, A. A. Skatova, **A. A. Bazanov**, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin // Russ J. Coord. Chem. – 2024. – V. 50, № 2. – P. 151–162.
2. Копцева Т. С. Восстановление боранами диоксида углерода, связанного дииминовыми гидридами алюминия / Т. С. Копцева, М. В. Москалев, А. А. Скатова, **А. А. Базанов**, Е. В. Баранов, Е. А. Рычагова, С. Ю. Кетков, И. Л. Федюшкин // Изв. АН. Сер. хим. – 2022. – № 8. – С. 1626–1633.
3. Moskalev M. V. Reactivity of aluminum hydrides supported with sterically hindered acenaphthene-1,2-diimines towards CO₂ / M. V. Moskalev, V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, A. A. Skatova, **A. A. Bazanov**, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – V. 949. – P. 121972.
4. Moskalev M. V. Magnesium and Calcium Complexes of Ar^{BIG}-bian and Their Reactivity towards CO₂ (Ar^{BIG}-bian=1,2-bis[(2,6- dibenzhydryl-4-methylphenyl)imino]acenaphthene) / M. V. Moskalev, A. A. Skatova, D. A. Razborov, **A. A. Bazanov**, N. L. Bazyakina, V. G. Sokolov, I. L. Fedushkin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2021. – V. 2021, № 19. – P. 1890–1896.
5. Moskalev M. V. Alkali Metal Reduction of 1,2-Bis[(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)imino]acenaphthene (Ar^{BIG}-bian) to Radical–Anion / M. V. Moskalev, D. A. Razborov, A. A. Skatova, **A. A. Bazanov**, I. L. Fedushkin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2021. – V. 2021, № 5. – P. 458–463.
6. Moskalev M. V. One-step synthesis of new aluminum hydrides bearing a highly sterically hindered acenaphthene-1,2-diimine ligand / M. V. Moskalev, D. A. Razborov, **A. A. Bazanov**, V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30, № 1. – P. 94–96.

Тезисы докладов, представленных на конференциях:

7. **Базанов А. А.** Пространственно-затрудненный аценафтен-1,2-диимин и его комплексы с s- и p- элементами / А. А. Базанов, М. В. Москалев, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2023. – С. 19.
8. **Базанов А. А.** Гидрид алюминия с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом в реакциях гидроборирования оксида углерода (IV) / А. А. Базанов, М. В. Москалев, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // IX Всероссийская конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», Нижний Новгород, 2022. – С. 124.
9. **Базанов А. А.** Стерически затрудненный аценафтен-1,2-диимин и его металлокомплексы / А. А. Базанов // VII Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего-наука молодых», Новосибирск, 2022. – С. 300.

10. **Базанов А. А.** Фиксация малых молекул производными непереходных металлов, содержащими пространственно затрудненный аценафте-1,2-диимин / А. А. Базанов, М. В. Москалев, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // XXVII Нижегородская сессия молодых ученых. Технические, естественные, гуманитарные науки, Нижний Новгород, 2022. – С. 262–263.
11. **Базанов А. А.** Связывание малым молекул производными алюминия, содержащими пространственно-затрудненный аценафте-1,2-диимин / А. А. Базанов, М. В. Москалев, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2022. – С. 35.
12. **Базанов А. А.** Стерически затрудненный аценафтен-1,2-диимин и его металлокомплексы // А. А. Базанов, М. В. Москалев, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // Международная научная конференция «Наука будущего» и шестой Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего-наука молодых», Москва, 2021. – С. 139.
13. **Базанов А. А.** Взаимодействие комплексов металлов II и III групп на основе пространственно затрудненного аценафтен-1,2-диимина с различными субстратами и малыми молекулами / А. А. Базанов, М. В. Москалев, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // XXVI Нижегородская сессия молодых ученых. Технические, естественные, гуманитарные науки, Нижний Новгород, 2021. – С. 207 – 208.
14. **Базанов А. А.** Реакционная способность комплекса магния, содержащего пространственно затрудненный аценафтен-1,2-диимин / А. А. Базанов, М. В. Москалев, Д. А. Разборов, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2021. – С. 32.
15. **Базанов А. А.** Координационная химия металлов I и II групп с пространственно затрудненным аценафтен-1,2-диимином / А. А. Базанов, М. В. Москалев, Д. А. Разборов, И. Л. Федюшкин // XXV Нижегородская сессия молодых ученых. Технические, естественные, гуманитарные науки, Нижний Новгород, 2020. – С. 154 – 155.
16. **Базанов А. А.** Фиксация диоксида углерода комплексами магния и кальция, содержащими пространственно затрудненный аценафтен-1,2-диимин / А. А. Базанов, М. В. Москалев, Н. Л. Базякина, Д. А. Разборов, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», Казань, 2020. – С. 141.
17. **Базанов А. А.** Новые комплексы непереходных металлов с пространственно затрудненным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом / А. А. Базанов, М. В. Москалев, Д. А. Разборов // XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2019. – С. 46.