

На правах рукописи



Синица Дмитрий Константинович

**КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ НА
ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ О-БЕНЗОХИНОНОВ: СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ И РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Пушкаревский Николай Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук **Куропатов Вячеслав Александрович**
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, г. Нижний Новгород,
ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук **Фокин Сергей Викторович**
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск, старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
Академии наук, г. Москва

Защита состоится «10» апреля 2024 г. в 12 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet>

Автореферат разослан «20» февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Огромное количество процессов в окружающем нас мире носит окислительно-восстановительный характер. Таковыми являются различные каталитические химические и биохимические реакции, в том числе протекающие за счет металлоорганических соединений. Исследование комплексов металлов с редокс-активными лигандами является одним из перспективных направлений в этой области. Такие лиганды могут восстанавливаться или окисляться под действием внешних факторов без изменения своего состава. Эти окислительно-восстановительные переходы во многом определяют появление интересных и потенциально полезных свойств подобных комплексов, таких как парамагнетизм за счёт анион-радикальных лигандов, расширение доступных редокс- и каталитических процессов, индуцированный переход электрона между металлоцентром и лигандом, и другие.

Орто-бензохиноны (Q) и родственные им *o*-иминохиноны (IQ) являются одними из простейших редокс-активных лигандов. Они способны обратимо принимать один или два электрона с образованием анион-радикальной (семихинолятной, $SQ^{\cdot-}$ или иминосемихинолятной, $ISQ^{\cdot-}$) и дианионной формы лиганда (катехолатной, Cat^{2-} или амидофенолятной, AP^{2-}) соответственно (Схема 1).

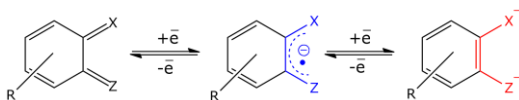


Схема 1. Общая формула изучаемых лигандов: хиноны ($X = Z = O$), иминохиноны ($X = O, Z = NR'$), диимины ($X = Z = NR'$).

Замена обоих атомов кислорода в *o*-хинонах на фрагменты NR приводит к дииминам. Для лигандов с близкими по донорным свойствам заместителями в диоксоленовом C_6 цикле, типичные редокс-потенциалы переходов $L^0/L^{\cdot-}$ и $L^{\cdot-}/L^{2-}$ смещаются в более восстановительную область при движении от хинонов к дииминам. Сочетание таких лигандов с катионами лантаноидов (Ln) или щелочноземельных металлов (ЩЗМ) может привести к комплексам, проявляющим необычную для этих металлов редокс-активность, а также демонстрирующим магнитные или фотофизические свойства, связанные с редокс-состоянием лиганда.

Комплексы лантаноидов в настоящее время активно изучаются, благодаря уникальному магнитному поведению, а также их реакционной способности вследствие наличия большой и гибкой координационной

сферы (возможно размещение в ней большого количества редокс-активных и подобных им лигандов) и возможности переходов $\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ и $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$. Ионы лантаноидов, такие как Dy^{3+} , Ho^{3+} , имеют большую магнитную анизотропию и высокий магнитный момент. В то же время такие лантаноиды как Sm, Eu, Yb могут участвовать в окислительно-восстановительных превращениях, благодаря обратимому переходу $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$. Данная особенность может быть использована для создания комплексов, проявляющих редокс-изомерию.

Некоторые щелочноземельные металлы подобны некоторым лантаноидам по свойствам их катионов, таких как ионный радиус и заряд; в качестве примера можно привести практически полное подобие в паре $\text{Yb}^{2+} — \text{Ca}^{2+}$. Тогда как ионные радиусы щелочноземельных металлов охватывают гораздо больший диапазон по сравнению с лантаноидами (характерный интервал 0.72–1.35 Å для ионов Mg–Ba с КЧ = 6 по сравнению с 0.98–1.16 Å для ионов Lu–La с КЧ = 8), поэтому химические и структурные свойства их комплексов должны больше зависеть от размера катиона. Сравнение комплексов ЩЗМ и лантаноидов может показать влияние размерных факторов на строение координационных соединений. Таким образом, изучение возможностей синтеза, особенностей строения и реакционной способности комплексов редокс-активных лигандов с оксофильными катионами, позволит сравнить их свойства с уже известными производными переходных металлов и непереходных элементов, и существенно расширить область знаний о комплексах, содержащих редокс-активные лиганды.

Возможность существования нескольких устойчивых состояний для комплексов с редокс-активными лигандами может быть использована для создания элементов молекулярной электроники (например, элементов памяти или переключателей) и спиновых меток. Все вышеназванные свойства являются предметом активно ведущихся исследований и определяют причины проявления значительного интереса со стороны научного сообщества к комплексам с редокс-активными лигандами.

Степень разработанности темы

Комплексы с разными формами хиноновых лигандов известны для многих *p*- и *d*-элементов, в отличие от *f*-элементов (лантаноидов) и щелочноземельных металлов. Известно, что комплексы, содержащие несколько редокс-активных лигандов, могут обладать отчетливыми, обратимыми и многостадийными редокс-переходами. Для изучения окислительно-восстановительных свойств таких лигандов, а также их взаимодействий с другими, не проявляющими редокс-переходы, лигандами

чаще всего рассматривают комплексы непереходных элементов (13–15 групп), в которых центральный атом не участвует в редокс-превращениях. Такие комплексы могут принимать участие в процессах активации малых молекул и каталитических циклах, обычно характерных для переходных металлов.

Комплексы лантаноидов с редокс-активными α -дииминовыми лигандами, 1,4-диаза-1,3-диеновыми (DAD), ди(имино)аценафтеновыми (BIAN) и 2,2'-бипиридиновыми/бипиримидиновыми (bipy, birm), изучены очень хорошо. Для них описаны различные варианты синтеза, известны примеры стерически-индуцированных редокс-переходов, а также показана возможность редокс-изомерии. С другой стороны, комплексы лантаноидов с редокс-активными *o*-хиноновыми лигандами гораздо менее изучены, а их структурная характеристика проводилась только для некоторых из полученных соединений. Более того, для родственных иминокхиноновых и фенилендииминовых лигандов известны лишь единичные примеры.

Цель диссертационной работы

Синтез, изучение строения, реакционной способности и магнитных свойств комплексных соединений щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном (3,6-dbQ) и лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) с 9,10-*o*-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимино (^{dipp}PDI).

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**:

- синтез и характеристика комплексов Ca, Sr, Ba с 3,6-dbQ;
- синтез и характеристика комплексов Sm, Eu, Yb с phenQ;
- синтез и характеристика комплексов Dy, Ho с ^{dipp}IQ;
- синтез и характеристика комплексов Sm, Yb и Dy с ^{dipp}PDI;
- исследование реакционной способности полученных комплексов с дианионными лигандами 3,6-dbCat²⁻, ^{dipp}AP²⁻ и ^{dipp}PDA²⁻ по отношению к окислителям dbQ, S₈/^{dipp}IQ/phenQ, и P₄ соответственно;
- изучение магнитных свойств комплексов Dy и Ho с ^{dipp}IQ при различных температурах и напряженностях магнитного поля.

Научная новизна

В данном исследовании развиты подходы и разработаны методы синтеза новых семейств редокс-активных комплексов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с 3,6-dbQ и комплексов лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) с phenQ, ^{dipp}IQ и ^{dipp}PDI. В работе синтезированы 34 новых

соединения, для которых изучены окислительно-восстановительные и магнитные свойства.

Обнаружено, что катехолаты щелочноземельных металлов склонны к образованию полиядерных комплексов, в которых катехолатные лиганды являются мостиковыми и связывают вплоть до трех атомов металла. Окисление катехолатов может привести к образованию соединений с различным соотношением катехолатных и семихинолятных лигандов. Эти комплексы также могут быть многоядерными, но замена катехолата на семихинолят приводит к неустойчивости комплекса по отношению к диссоциации на моноядерные формы. Кроме того, было показано структурное многообразие комплексов самария, европия и иттербия с phenQ, строение которых в большой степени зависит как от стехиометрического соотношения реагентов, так и от условий проведения реакции. Была расширена химия ^{dipp}IQ . Показана возможность получения бислигандных комплексов диспрозия и гольмия с четырьмя различными сочетаниями редокс-состояний лиганда. Была изучена восстановительная способность комплексов с анионными формами лиганда по отношению как к элементарным халькогенам, так и к таким же редокс-активным лигандам. В результате было показано кардинальное отличие реакционной способности комплексов $[Ln(^{dipp}ISQ)(^{dipp}AP)(thf)]$ и $[\{K(thf)_2\}\{Ln(^{dipp}AP)_2(thf)_2\}]$ ($Ln = Dy, Ho$), связанное с различной восстановительной способностью моно- и дианионных форм лиганда. Впервые была показана возможность создания комплексов лантаноидов с ^{dipp}PDI . Установлено, что данные комплексы неустойчивы к окислению, что связано с нестабильностью анион-радикальной формы ^{dipp}PDI в растворе.

Теоретическая и практическая значимость работы

В данном исследовании получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, окислительно-восстановительных и магнитных свойствах новых комплексных соединений ЩЗМ и лантаноидов с редокс-активными лигандами. Изучена их реакционная способность по отношению к ряду окислителей (S_8 , P_4 , 3,6-dbQ, phenQ, ^{dipp}IQ) и предложены маршруты реакций, приводящих к наблюдаемым продуктам. Полученные результаты говорят о возможности применения таких систем в качестве многоэлектронных восстановителей. Разработанные синтетические подходы к новым семействам редокс-активных комплексов ряда лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) могут быть направлены как на расширение этих семейств, так и на получение нового типа комплексов. Кроме того, сведения об окисли-

тельно-восстановительных свойствах новых соединений представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых каталитических систем для органического синтеза. Все результаты рентгеноструктурных исследований полученных комплексов включены в Кембриджскую базу структурных данных и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя получение и выделение новых соединений заданного состава, получение их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовку образцов для исследований аналитическими методами, а также изучение их реакционной способности по отношению к различным типам окислителей. Все соединения ЦЗМ и РЗЭ, описанные в работе, чувствительны к влаге и воздуху, поэтому все манипуляции с ними проводились в перчаточном боксе, заполненном аргоном, а также с использованием аргон-вакуумной линии в сосудах Шленка или двухсекционных запаянных ампулах. Для достоверной идентификации полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), элементный анализ, инфракрасная спектроскопия (ИК). Магнитные свойства некоторых полученных соединений изучались методом статической магнитной восприимчивости.

Положения, выносимые на защиту:

- методы получения комплексов щелочноземельных металлов с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном и лантаноидов с phenQ, ^{dipp}IQ и ^{dipp}PDI;
- данные о реакционной способности комплексов с дианионными лигандами 3,6-dbCat²⁻, ^{dipp}AP²⁻ и ^{dipp}PDA²⁻ по отношению к окислителям 3,6-dbQ, S₈/^{dipp}IQ/phenQ, и P₄ соответственно;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- данные об окислительно-восстановительных и магнитных свойствах полученных соединений.

Личный вклад автора

Цели и задачи исследования были поставлены совместно с научным руководителем. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Вся синтетическая часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовка образцов для аналитических процедур, были выпол-

нены автором. Исследования, связанные с регистрацией циклических вольтамперограмм, проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Публикации по теме диссертации

По теме работы опубликовано 3 статьи в зарубежных рецензируемых журналах и 14 тезисов всероссийских и международных конференций. Все журналы индексируются базами данных Web of Science и Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований.

Степень достоверности и апробация результатов исследований

Достоверность результатов исследования основывается на высоком методическом уровне проведения работы, воспроизводимости результатов, согласованности экспериментальных данных, полученных разными физико-химическими методами, между собой и с данными других исследований. Информативность и значимость исследования подтверждается признанием мировым сообществом: публикацией в высокоуровневых международных журналах и высокой оценкой на международных и всероссийских конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Структура и объём диссертации

Работа представлена на 147 страницах, содержит 39 рисунков, 54 схемы, 4 таблицы, 2 приложения и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (155 ссылок).

Диссертационная работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Работа поддерживалась РФФИ (грант № 18-03-01192 и 19-03-00568) и РНФ (грант № 22-23-00983). Часть исследования проводилась в Германии в рамках годовой стипендии DAAD (Германская служба академических обменов) в университете Регенсбурга, г. Регенсбург, Германия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором собраны актуальные сведения об известных комплексах лантаноидов с лигандами на основе производных *o*-бензохинонов разного состава и строения. В первой части обсуждается история развития химии редокс-активных лигандов *o*-бензохинонового ряда. Вторая часть посвящена основным методам синтеза хиноновых комплексов лантаноидов. В третьей части подробно рассказывается об известных хиноновых комплексах лантаноидов и их структурных аналогах.

Во **второй главе** описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные об их характеристизации методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

В **третьей главе** обсуждаются полученные результаты работы в четырех частях. Первая посвящена комплексам лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с фенантренхиноновым лигандом. В ней детально обсуждаются особенности выделения и характеристизации соединений, рассмотрены их молекулярные структуры и исследуется зависимость получаемой структуры от соотношения реагентов и природы растворителя. Во второй части обсуждается синтез, редокс-свойства комплексов лантаноидов (Dy, Ho) с *o*-иминобензохиноновым лигандом в различных зарядовых состояниях и делаются предположения о маршрутах реакций окисления амидофенолятного и смешанолигандного комплексов серой. Третья часть посвящена разработке методов синтеза комплексов лантаноидов (Sm, Yb, Dy) с фенантредииминовым лигандом. В четвертой части подробно рассматриваются процессы, приводящие к полиядерным комплексам щелочноземельных металлов с *o*-бензохиноновым лигандом и возможности по-

лучения смешанолигандных комплексов содержащих одновременно лиганды в дианионной и анион-радикальной форме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы лантаноидов (*Sm*, *Eu*, *Yb*) с фенантренихиноновым лигандом.

Реакция $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{Cp}^*_2(\text{thf})_2]$ с phenQ (молярное соотношение 1:1) в толуоле протекает медленно при низких температурах сразу после плавления растворителя (около -50°C), но после достижения комнатной температуры реакция смесь имеет темно-зеленый цвет. Данный цвет характерен для семихиноновой формы

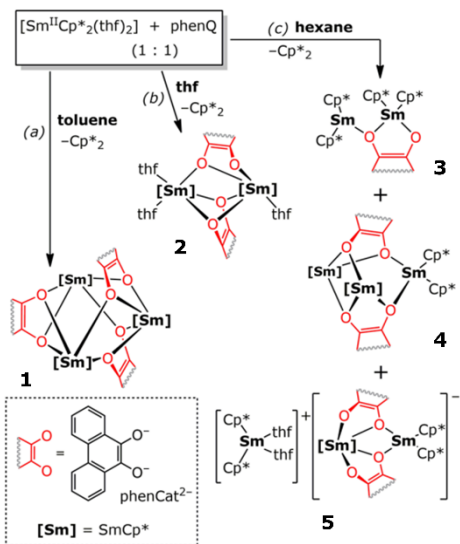
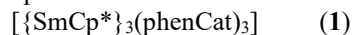


Схема 2. Продукты реакции при взаимодействии самароцена с phenQ в молярном соотношении 1:1

В случае, когда растворителем выступает ТГФ, реакция завершается примерно за такое же время, и также приводит к быстрому формированию семихинонового комплекса на первой стадии с последующим медленным окислением и удалением одного лиганда Cp^* на один атом Sm (Схема 2б). Единственным Sm-содержащим продуктом является комплекс $[\text{Sm}_2\text{Cp}^*_2(\text{phenCat})_2(\text{thf})_3]$ (2), который кристаллизуется при

образовании семихиноновой формы в растворе. Образование данной формы должно быть связано с окислением самариевого центра, как наиболее сильного восстановителя в системе. За несколько дней при комнатной температуре и нескольких часах при 60°C образуется желто-коричневый раствор. Из этого раствора при концентрировании в вакууме с хорошим выходом кристаллизуются оранжево-коричневые кристаллы



(Схема 2а) в виде сольвата с 1,5 молекулами толуола. Образование данного комплекса связано с окислением одного лиганда Cp^* на атоме самария до Cp^{\bullet} .

концентрировании реакционной смеси в присутствии гексана в виде сольвата с молекулами ТГФ и гексана $2 \cdot 1,5C_6H_{14} \cdot thf$. Этот комплекс содержит то же соотношение $Sm:Cp^*:phenCat = 1:1:1$, что и **1**, но является биядерным вследствие координации ТГФ.

Неожиданные результаты были получены при использовании гексана в качестве реакционной среды во время проведения экспериментов по оптимизации выхода. PhenQ обладает низкой растворимостью в гексане, и в ходе реакции в растворе более растворимый самароцен находится в локальном избытке, даже в случае, когда исходные реагенты были взяты в мольном соотношении 1:1. Как следствие, после перекристаллизации полученной смеси соединений были получены три различных продукта с более высоким содержанием самароценовых звеньев (Схема 2с): биядерный комплекс $[\{ SmCp^*_2 \}_2(phenCat)]$ (**3**), трехядерный комплекс $[(SmCp^*_2) \{ SmCp^* \}_2(phenCat)_2]$ (**4**), и двойная комплексная соль $[SmCp^*_2(thf)_2]^+ [(SmCp^*)(SmCp^*_2)(\mu-phenCat)_2]^-$ (**5**). Комплекс **3** образует рубиново-красные кристаллы и является основным продуктом данной реакции. Продукты **4** и **5** являются побочными продуктами и образуются в незначительных количествах. Получение чистого **3** возможно по реакции phenQ с двумя эквивалентами самароцена, то есть, когда самароцен будет находиться в локальном избытке в ходе реакции. Эти условия могут быть легко достигнуты путем замораживания растворителя (ТГФ или толуола) в смеси с твердыми исходными компонентами и медленного нагрева при перемешивании. Благодаря более высокой растворимости самароцен растворяется быстрее и как следствие находится в растворе в избытке даже при низких температурах. Однако все наши попытки синтезировать **3** по данному подходу, с двумя эквивалентами самароцена $[SmCp^*_2(thf)_2]$, всегда приводили к образованию сравнимых количеств **1** или **2** (в зависимости от выбранного растворителя, толуол или ТГФ соответственно). Можно сделать заключение, что медленное внутримолекулярное восстановление Cp^{*-} конкурирует с восстановлением вторым эквивалентом самароцена. Было обнаружено, что нагрев ($60\text{ }^\circ\text{C}$) или продолжительное охлаждение реакционной смеси также не приводит к значительным изменениям в соотношении продуктов. Само соединение **3** достаточно стабильно. Его кристаллы выдерживали в растворе гексана или ТГФ в запаянных ампулах в течение нескольких месяцев при $60\text{ }^\circ\text{C}$ без видимых изменений. Это значит, что медленное образование **3** обусловлено не обратимостью процесса, а другими факторами, из которых наиболее очевидным является уход координированных мо-

лекул ТГФ из координационной сферы самароцена перед его присоединением к $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2(\text{phenSQ})]$.

Взаимодействие с десольватированным самароценом, $[\text{SmCp}^*_2]$, должно быть менее затруднено и должно позволить получать катехолат **3** с высоким выходом и чистотой. Действительно, реакция $[\text{SmCp}^*_2]$ с phenQ в мольном соотношении 2:1 в толуоле практически завершается при нагревании смеси до комнатной температуры, о чем свидетельствует исчезновение зеленого цвета, характерного для исходного самароцена или переходных семихинолятных форм. Полученный темно-коричневый раствор после кристаллизации приводит к образованию существенно большего количества **3**, кристаллизующегося при концентрировании в виде больших блоков, которые могут быть легко отделены путём промывания гексаном. Интересно, что образуется еще несколько побочных продуктов. Основной из них – комплекс **4**, который образуется в визуально больших количествах по сравнению с реакцией в гексане и кристаллизуется в виде мелких темно-зеленых, почти черных кристаллов. Его образование можно объяснить присоединением одного эквивалента $[\text{SmCp}^*_2]$, который присутствует в локальном избытке в реакционном растворе, к комплексу $[(\text{SmCp}^*)_2(\text{phenQ})_2]$ эквивалентному **2** без лигандов ТГФ, или к двум эквивалентам промежуточного катехолатного комплекса $\{\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{phenCat})\}$. Это объясняет тот факт, что **4** образуется только в малых количествах, когда ТГФ-содержащий самароцен используется в качестве исходного соединения, так как для данной стадии необходимо отщепление ТГФ из комплекса. Для того, чтобы подтвердить эти предположения и направленно синтезировать комплекс **4**, была проведена реакция **2** с десольватированным самароценом (в соотношении 1:1) в гексане в запаянной ампуле. После кристаллизации из реакционной смеси были получены два типа кристаллов: комплекс **4** в виде больших блоков и изомерный ему комплекс с лигандами, расположенными в одной плоскости, в виде зеленых пластинок.

Реакции иттербоцена и европоцена с phenQ проводили в толуоле, чтобы избежать образования большого количества побочных продуктов реакций. Цвет реакционных растворов заканчивает изменяться через сутки, и визуально приводит к разным результатам. Изначально красный раствор (цвет определяется исходными металлоценами) становится зелено-коричневым в случае иттербия и насыщенно-синим в случае европия. После упаривания растворов и кристаллизации были получены комплексы $[\text{Ln}_4\text{Cp}^*_4(\text{phenCat})_4]$ по следующей реакции ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**6**); Eu (**7**)):



Кристаллы комплекса европия **7** тёмно-синего цвета, что обычно характерно для семихиолятного состояния лигандов. Исходя только из состава комплекса, можно было бы допустить, что в реакции не происходит окисления катионов европия, который из трёх металлов (Sm, Eu, Yb) обладает самым низким восстановительным потенциалом $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. В таком случае формулу можно было бы записать как $[(\text{Eu}^{\text{II}}\text{Cp}^*)_4(\text{phenSQ})_4]$. Однако из структурных данных видно, что длины связей C–C и C–O, в среднем, не отличаются от характерных для других катехолатных комплексов лантаноидов. Возможно, в данном случае на цвет соединения влияют другие факторы, например, частичный перенос электрона с катехолатного лиганда на атом европия.

Комплексы лантаноидов (Dy, Ho), с 4,6-ди-*т*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохиноном.

Комплексы Dy и Ho с двумя нейтральными dippIQ лигандами $[\text{Ln}(\text{dippIQ})_2\text{I}_3]$ были получены по реакции триiodидов лантаноидов с иминохиноном в толуоле (Схема 3а). Эти комплексы очень хорошо растворимы, и концентрирование смеси не приводит к образованию кристаллов хорошего качества; вместо этого образуется кристаллический порошок, состав которого соответствует получаемому комплексу без сольватных молекул (согласно элементному анализу). Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа (РСА), были получены из смеси эфир-пентан.

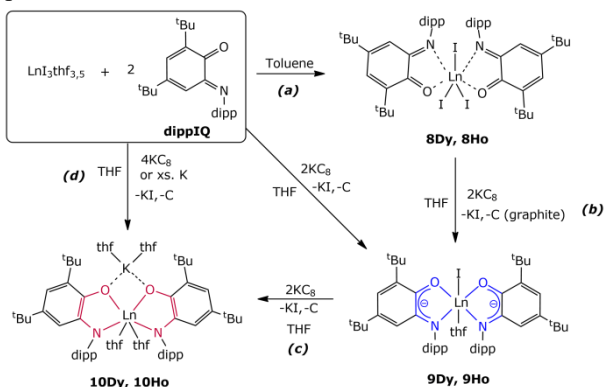


Схема 3. Синтез бис-иминохиноновых комплексов лантаноидов.

Пошаговое восстановление **8Ln** с помощью K_8 привело к образованию комплексов с иминохиноновым лигандом в заряженном состоя-

нии, $[\text{Ln}(\text{dippISQ})_2\text{I}(\text{thf})]$ (**9Ln**) и $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\text{Ln}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2]$ (**10Ln**) (Схема 3*b, c*). Кроме того, мы проверили возможность получения комплексов с dippISQ^- и dippAP^{2-} лигандами без предварительного выделения комплекса **8Ln**. Действительно, после смешения триодида лантаноида и иминохинона в ТГФ, добавление 2 или 4 эквивалентов KC_8 приводит к образованию желаемого продукта в растворе.

Другой, более надежный способ синтеза был разработан для получения комплекса с полностью восстановленными dippAP^{2-} лигандами. Для этого избыток металлического калия добавлялся к смеси LnI_3 и 2 эквивалентов dippIQ в ТГФ (Схема 3*d*); продолжительное перемешивание приводило к постепенному изменению цвета с красного на зеленый и затем на светло-коричневый, что соответствует образованию **10Ln**. Этот метод не требует отделения от нерастворимого углеродного порошка после реакции, а также подразумевает использование более доступного металлического калия вместо KC_8 .

Наши эксперименты показали, что в реакции восстановления **8Ln** на 3 электрона основной продукт – это смешанолигандный комплекс $[\text{Ln}(\text{dippISQ})(\text{dippAP})(\text{thf})_2]$ (**11Dy, 11Ho**) (Схема 4*a*). Более того, при взаимодействии эквимольных количеств бис-ISQ и бис-AP комплексов диспрозия, наблюдалось быстрое сопропорционирование и образовывался смешанолигандный комплекс (**11Dy**), как единственный кристаллический продукт реакции с хорошим выходом (Схема 4*b*).

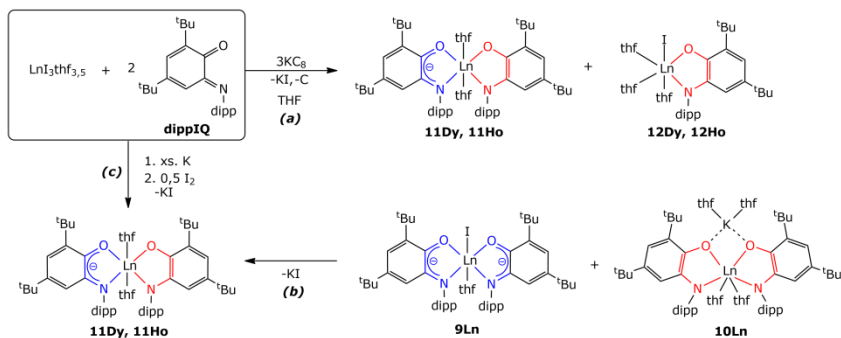


Схема 4. Синтез смешанолигандных комплексов различными подходами.

В отличие от синтеза комплексов **9Ln** и **10Ln**, в реакции восстановления 3 эквивалентами KC_8 мы каждый раз наблюдали образование небольших количеств белого кристаллического осадка, который отделялся при экстракции основного продукта пентаном. При получении комплекса гольмия этот осадок закристаллизовался в виде достаточно

крупных кристаллов. По данным РСА, этот продукт представляет собой комплекс $[\text{HoI}(\text{dippAP})(\text{thf})_3]$ (**12Ho**), содержащий всего один иминоксиновый лиганд. По-видимому, такой же комплекс образуется и в случае диспрозия, но его структура не была определена. Возможности направленного синтеза этих комплексов не исследовались, и из-за небольших количеств дальнейшая их характеристика не проводилась. Их образование можно теоретически объяснить тем, что начальный комплекс **8Ln** частично диссоциирует в растворе ТГФ на $[\text{LnI}_3(\text{dippIQ})(\text{thf})_n]$ и свободный dippIQ . Эти два компонента затем восстанавливаются отдельно и образуют **12Ln** и $\text{K}(\text{dippISQ})$.

Для того, чтобы количественно получить комплексы **11Ln** из dippIQ , мы также разработали более простой и надежный метод. После восстановления двух иминоксиновых лигандов с помощью избытка калия, получающийся в растворе комплекс **10Ln** окисляется медленным добавлением половины эквивалента I_2 (Схема 4с). Весь осажденный KI затем удаляется из реакционной смеси с помощью фильтрации и получающийся фильтрат содержит только **11Ln**, который затем кристаллизуется из пентана. Таким образом, оба типа комплексов, **10Ln** и **11Ln**, могут быть достаточно просто синтезированы в больших количествах. Учитывая наличие дианионных лигандов, они могут выступать в качестве восстановителей, что также было изучено в данной работе.

Наибольший интерес вызывает сравнение редокс-поведения смешаннолигандных комплексов **11Ln** с бис-амидофенолятными комплексами **10Ln**. В результате реакции **10Ln** с S_8 были получены с количественными выходами двойные комплексные соли типа $[\text{K}(18\text{-Crown-6})(\text{thf})_2][\text{Ln}(\text{dippISQ})_2(\text{S}_5)]$ (**13Ln**, Ln = Dy, Ho, Рисунок 1).

Для восстановления с помощью **11Ln** мы руководствовались соотношением 0,5 молекулы S_8 на 1 молекулу комплекса, ожидая, что вместо одной молекулы **10Ln**, восстанавливающей на 2 электрона, две молекулы **11Ln** приведут к похожему результату. При этом, полученный дианион S_n^{2-} сможет связать два иона лантаноида. Неожиданно был получен совершенно другой результат: основным продуктом реакции был нейтральный $[\text{Ln}(\text{dippISQ})(\text{dippAPS}_2)(\text{thf})_2]$ (**14Ln**, Ln = Dy, Ho).

Помимо одного иминосемихинолятного лиганда, этот комплекс содержит один формально амидофенолятный лиганд с атомом азота, связанным с цепочкой из двух атомов серы, координированных к катиону лантаноида. Таким образом, только два атома серы на один комплекс участвуют в реакции. Кроме того, было обнаружено, что избыточная сера остается в растворе и кристаллизуется при его концентрировании,

поэтому увеличение количества S₈ не приводит к образованию более длинных цепочек серы в образующихся комплексах.

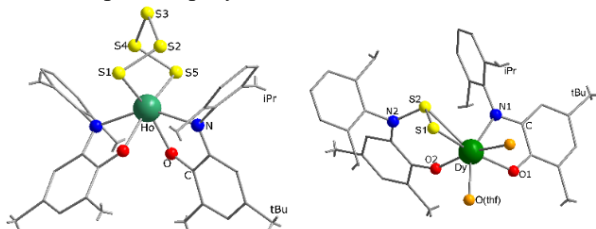


Рисунок 1. Структура аниона в комплексе **13Ho** (слева) и комплекса **14Dy** (справа).

Смешаннолигандный комплекс **11Dy** проявляет восстановительные свойства и по отношению к органическим окислителям: ^{dipp}IQ и phenQ. Взаимодействие с этими соединениями (1:1) приводит к их одноэлектронному восстановлению и координации к катиону лантаноида вместо двух молекул ТГФ. При этом образуются комплексы [Dy(^{dipp}ISQ)₃] (**15**) и [Dy(^{dipp}ISQ)₂(phenSQ)(thf)₂] (**16**).

Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Dy) с (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином.

Для получения комплексов лантаноидов с 9,10-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-фенантренидиимином (^{dipp}PPDI) были использованы две разные методики. В первой были использованы окислительно-восстановительные реакции между нейтральным диимином и лантаноидными [LnCp*₂(thf)₂] (Ln = Sm, Yb), а во второй — обменные реакции между триоидидом диспрозия DyI₃(thf)_{3,5} и солью лиганда с щелочным металлом. В реакции [SmCp*₂(thf)₂] и ^{dipp}PPDI (Схема 5а) в ТГФ отчетливо наблюдаются два этапа: сначала, в течение часа, происходит восстановление лиганда до анион-радикальной формы, раствор при этом становится фиолетового цвета. Затем он в течение нескольких часов принимает темно-красную окраску, что говорит о появлении дианионной формы. Темно-красные кристаллы комплекса [SmCp*(^{dipp}PDA)(thf)] (**17**) были выделены из смеси ТГФ: гексан 1:3.

В аналогичной реакции [YbCp*₂(thf)₂] с ^{dipp}PPDI в ТГФ не наблюдаются визуальных изменений. Если реакция протекает медленно из-за блокировки координационной сферы донорным растворителем, то использование неполярной среды могло бы способствовать ее ускорению. Однако взаимодействие не протекает даже при длительном нагревании реагентов в толуоле, и при кристаллизации из раствора были получены

только кристаллы исходных реагентов. Мы предполагаем две причины такого поведения. Во-первых, dippPDI является достаточно объемным, поэтому при уменьшении радиуса катиона ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$) и в присутствии других объемных лигандов (Cp^{*-}) взаимодействие этого редокс-активного лиганда с металлоцентром может быть затруднено. Во-вторых, восстановительного потенциала пары $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ может быть недостаточно, чтобы восстановить лиганд до анион-радикального или дианионного состояния.

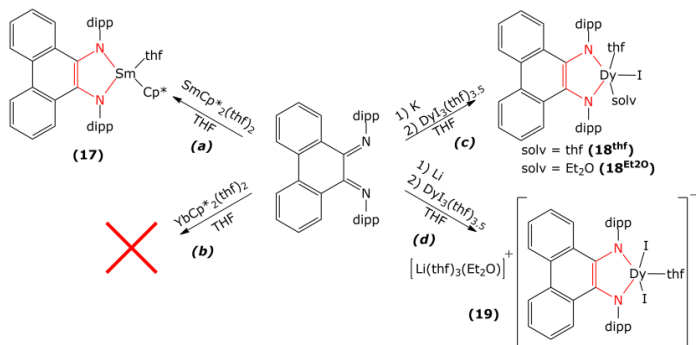


Схема 5. Получение комплексов с лигандом dippPDA^{2-} по редокс-реакциям.

Для развития химии подобных комплексов с другими Ln, проявляющими менее доступную для редокс-процессов степень окисления $2+$, необходимы альтернативные методы их синтеза, например, по реакциям ионного обмена с галогенидами лантаноидов. Поэтому сначала было необходимо получить анионные формы лиганда, например, в виде солей с катионами щелочных металлов. Полученные соли с катионами щелочных металлов были использованы для синтеза комплексов диспрозия. В результате реакции калиевой соли $[\text{K}_2(\text{dippPDA})(\text{thf})_3]$, полученной *in situ* в ТГФ, с эквимольным количеством $\text{DyI}_3(\text{thf})_{3.5}$ (Схема 50), выпадал осадок иодида калия. При кристаллизации из смеси растворителей ТГФ:гексан (1:3 по объему) или эфир:гексан (1:3 по объему) были получены молекулярные комплексы $[\text{DyI}(\text{dippPDA})(\text{thf})_2]$ (18^{thf}) и $[\text{DyI}(\text{dippPDA})(\text{thf})(\text{Et}_2\text{O})]$ (18^{Et2O}), соответственно.

Интересно, что при использовании в обменной реакции литиевой соли, полученной *in situ* при восстановлении нейтрального диимина dippPDI избытком металлического лития, образующийся комплекс несколько отличается от предыдущего. При кристаллизации из смеси растворителей ТГФ:эфир (1:3 по объему) была получена двойная комплексная соль состава $[\text{Li}(\text{thf})_3(\text{Et}_2\text{O})][\text{DyI}_2(\text{dippPDA})(\text{thf})]$ (**19**). Причиной тако-

го реакционного поведения является достаточно высокая растворимость иодида лития в ТГФ. Вследствие этого, в растворе образуется достаточно большая концентрация иодид-ионов, которые входят в состав комплекса в качестве дополнительных анионных лигандов. При кристаллизации из ТГФ были получены кристаллы близкой по составу соли $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{DyI}_2(\text{d}^{\text{ipp}}\text{PDA})(\text{thf})]$ (**19'**), содержащей тот же анион, что и **19**.

Несмотря на то, что комплекс иттербия невозможно получить с помощью восстановительного подхода, используя обменную реакцию между иодидом иттербия(II) и калиевой солью лиганда, нам удалось синтезировать комплекс $[\text{Yb}(\text{d}^{\text{ipp}}\text{PDA})(\text{thf})_3]$ (**20**). Реакция протекает достаточно быстро (в течение 24 ч) и выпадает осадок KI. При медленном упаривании раствора в ТГФ были получены черно-красные кристаллы комплекса.

Его координационная сфера ненасыщена и дополняется до КЧ = 5 тремя молекулами ТГФ (Рисунок 2). Длины связей фрагмента NCCN металлоцикла ($d(\text{C}-\text{N}) = 1.37, 1.40, d(\text{C}-\text{C}) = 1.41$) близки к таковым в структуре калиевой соли $[\text{K}(\text{d}^{\text{ipp}}\text{PDA})(\text{thf})_3]$ и соответствуют дианионной форме лиганда, $\text{d}^{\text{ipp}}\text{PDA}^{2-}$.

Полученный комплекс **20** кроме открытой координационной сферы имеет в своем составе и атом иттербия(II), и лиганд в дианионном состоянии; как следствие, он должен проявлять хорошие восстановительные свойства. И действительно, в результате реакции с белым фосфором был выделен достаточно примечательный комплекс $[\text{Yb}_3(\text{d}^{\text{ipp}}\text{PDA})_3(\text{thf})_3\text{P}_7]$ (**21**) с анионом Цинтля P_7^{3-} , к которому координированы 3 фрагмента $\{\text{Yb}^{\text{III}}(\text{d}^{\text{ipp}}\text{PDA})(\text{thf})\}$ (Рисунок 3). Пригодные для PCA кристаллы комплекса были выделены при кристаллизации из гексана, однако чистый продукт пока выделить не удалось.

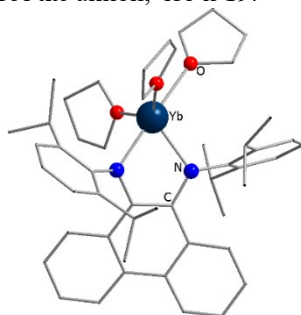


Рисунок 2. Строение комплекса **20**

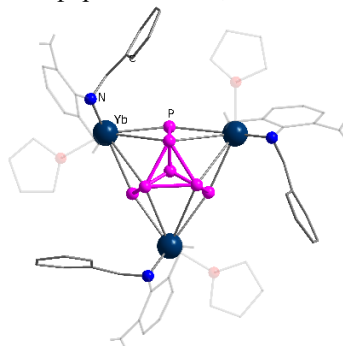


Рисунок 3. Строение комплекса **21**

Катехолатные комплексы Ca, Sr, Ba на основе 3,6-дипрот-бутил-о-бензохинона

При взаимодействии металлоценов $[M\text{Cr}^*_2(\text{thf})_2]$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с эквимольным количеством свободного хинона во всех случаях происходит образование катехолатных комплексов. Реакция протекает визуально в две стадии: сначала наблюдается практически мгновенный процесс, приводящий к образованию ярко-синего раствора, что свидетельствует об образовании семихинолатных комплексов. Впоследствии, синий раствор медленно теряет окраску при комнатной температуре и за несколько часов становится практически бесцветным, что соответствует образованию катехолатных комплексов.

В результате реакции металлоценовых комплексов с хиноном мы смогли получить катехолатные комплексы кальция, стронция и бария. Однако, в данном подходе есть очевидное неудобство: образование второго продукта, димера Cr^*_2 . Оба продукта хорошо растворимы в ТГФ, поэтому для отделения Cr^*_2 необходимо заменить растворитель на менее полярный, например, гексан. При этом происходят потери основного вещества, поскольку комплексы кальция и стронция также обладают заметной растворимостью в гексане. Выходы катехолатов этих металлов по этой методике очень малы (около 20%).

Прямое взаимодействие хинона с избытком металла привело к более хорошим выходам продуктов. Образование катехолатных комплексов завершается за несколько суток, однако растворы содержат окрашенные примеси, не исчезающие при дальнейшем перемешивании. Для отделения от них была произведена перекристаллизация из смеси гексан-ТГФ. Выходы с использованием данной методики составили 40–80%.

По обоим методикам для случая кальция и стронция получается один и тот же трехядерный комплекс $[M(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_2]_3$ ($M = \text{Ca}$ (**22**), Sr (**23**)) (Рисунок 4). Координированные молекулы ТГФ в комплексе кальция являются достаточно лабильными: при перекристаллизации полученного 3-ядерного комплекса из гексана часть ТГФ уходит и образуется 4-ядерный катехолатный комплекс $[\text{Ca}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_4]_4$ (**24**), содержащий не 2, а 1 молекулу ТГФ на атом кальция.

Образующийся катехолатный комплекс $[\text{Ba}_4(3,6\text{-dbCat})_4(\text{thf})_6]$ (**25**) гораздо хуже растворим в ТГФ и выпадает при концентрировании раствора в виде тонких иголок. Для получения достаточно больших кристаллов часть вещества поместили с небольшим количеством ТГФ в запаянную откачанную ампулу и выдерживали в условиях переменной

температуры (нагрев до 45°C и постепенное охлаждение до комнатной температуры с промежутками в 2 часа).

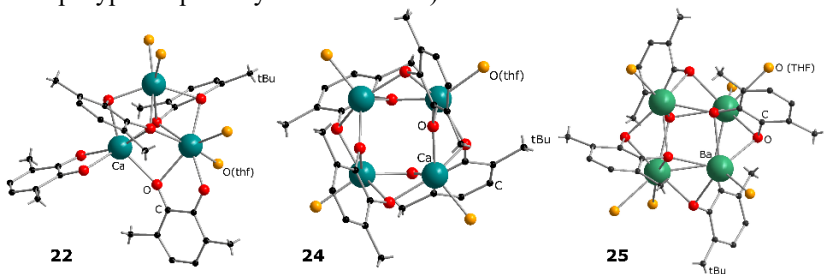


Рисунок 4. Строение комплексов **22**, **24**, **25**

Комплекс **25** структурно подобен комплексу кальция **24**: атомы металла также образуют сжатый тетраэдр. Отличие этих структур в том, что два атома бария координируют две молекулы ТГФ, а ещё два — по одной. Таким образом, КЧ атомов металла равно 7 и 6, соответственно; увеличение количества координированных молекул ТГФ в комплексе бария, объясняется существенно большим ионным радиусом бария по сравнению с таковым для кальция (1,35 и 1,00 Å для КЧ = 6 соответственно). Способ координации атомов кислорода катехолатных лигандов также отличается для этих двух комплексов. В комплексе **24** каждый атом кислорода координируется к двум атомам кальция, а в комплексе **25**, несмотря на больший ионный радиус бария, один из двух атомов кислорода катехолата связывает три, а другой два атома металла. Комплекс **25** практически нерастворим в гексане и, судя по результатам элементного анализа и данным ¹H ЯМР, не теряет координированный ТГФ.

Катехолат-анион является довольно сильным восстановителем и легко окисляется до семихинолята при действии весьма слабых окислителей, таких как I₂. При попадании воздуха в растворы катехолатов ЦЗМ они сразу же приобретают ярко-синюю окраску. В одном из экспериментов по синтезу катехолата кальция мы отделили получившийся синий раствор и при его упаривании получили синие кристаллы, для которых удалось установить структуру [Ca₃(3,6-dbCat)₂(3,6-dbSQ)₂(thf)₄]·2C₆H₁₄ (**26**). Интересно, что молекулярная структура этого комплекса, по данным РСА, очень похожа на исходный 3-ядерный комплекс кальция **22**. Она также включает три атома металла и два катехолатных лиганда, связывающих по три атома кальция каждый. Всего молекула комплекса содержит не три, а четыре диоксоленовых лиганда. Оставшиеся два лиганда находятся в семихинолятном состоянии, причём

один из них расположен в той же позиции, что и μ -катехолатный лиганд в комплексе **22**, а второй, формально, замещает две молекулы ТГФ у одного из атомов кальция, образуя ещё один хелатный цикл.

Нам удалось направленно получить этот комплекс при взаимодействии комплекса (**22**) с эквимолярным количеством хинона (Схема 6а). Поскольку структура данного смешанолигандного комплекса отличается от исходного 3-ядерного только двумя лигандами ТГФ, замененными на диоксоленовый лиганд, можно предположить, что дальнейшее замещение позволит последовательно получить 3-ядерный комплекс похожей геометрии, но содержащий шесть семихинолятных лигандов. (Схема 6б) Однако, было обнаружено, что 3-ядерный комплекс, содержащий лиганды только в семихинолятной форме, нестабилен в тетрагидрофуране. При попытке его получения образуется моноядерный комплекс $[\text{Ca}(\text{dbSQ})_2(\text{thf})_3]$, в котором КЧ кальция дополняется до семи молекулами ТГФ, а два семихинолятных лиганда лежат практически в одной плоскости (Схема 6б).

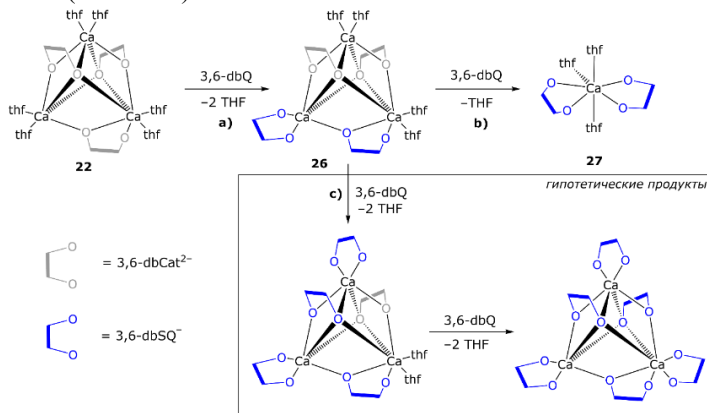


Схема 6. Ступенчатое окисление катехолатных комплексов

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Реакции 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона как с избытком щелочноземельного металла (ЩЗМ), так и с металлоценовыми комплексами ЩЗМ приводят к образованию катехолатных производных. Увеличение ионного радиуса металла, а также декоординация донорного лиганда ТГФ в неполярной среде приводят к увеличению нуклеарности комплексов.

2. Частичное окисление трехъядерного катехолата кальция нейтральным хиноном приводит к смешаннолигандному комплексу, содержащему катехолатные и семихинолятные лиганды. Полное окисление всех катехолатных лигандов способствует образованию мооядерного семихинолятного комплекса.

3. Восстановление 9,10-фенантренхинона лантаноценами (Sm, Eu, Yb) приводит к образованию двух-, трех- и четырехъядерных катехолатных комплексов, содержащих также лиганды Cr^* . Для самария, изменение соотношения реагентов и природы растворителя влияет на преимущественное образование определённого продукта, что определяется концентрациями реагирующих веществ. Строение комплексов лантаноидов отличается от строения комплексов ЦЗМ и известных комплексов переходных и *d*-металлов. На расположение и способ координации лигандов влияют стерические факторы и специфические взаимодействия (такие как π -стекинг).

4. Восстановление комплексов Dy и Ho с иминоквиноновыми лигандами на два и четыре электрона позволяет получать бисиминосемихинолятные и бис-амидофенолятные комплексы с одинаковыми лигандами $[\text{LnI}(\text{dippISQ})_2(\text{thf})]$ и $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ln}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2\}]$, соответственно. Восстановление на три электрона приводит к смешаннолигандным комплексам $[\text{Ln}(\text{dippISQ})(\text{dippAP})(\text{thf})_2]$.

5. Комплексы с амидофенолятным лигандом выступают восстановителями по отношению к элементарной сере, но восстановление протекает по разным маршрутам в зависимости от количества этих лигандов. Восстановление бис-амидофенолятными комплексами приводит к продуктам включения пентасульфидного аниона в координационную сферу, $[\text{Ln}(\text{S}_5)(\text{dippISQ})_2]^-$. Восстановление смешаннолигандным комплексом селективно приводит к продукту встраивания фрагмента S-S по связи N-Ln, $[\text{Ln}(\text{dippISQ})(\text{dippAP-S}_2)(\text{thf})_2]$. Одноэлектронное восстановление смешаннолигандным комплексом фенантренхинона и иминоквинона приводит к образованию комплексов с тремя анион-радикальными лигандами $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_2(\text{phenSQ})(\text{thf})_2]$ и $[\text{Dy}(\text{dippISQ})_3]$, соответственно.

6. Комплексы лантаноидов с дианионным 9,10-фенантредиамидным лигандом могут быть получены при восстановлении фенантредиимина щелочным металлом, с последующей реакцией с LnI_3 (на примере диспрозия), а также при восстановлении нейтрального диимина самароценом. Использование калия или лития приводит к нейтральному или к анионному комплексу с дополнительным иодид-анионом, соответственно, что определяется растворимостью иодидов щелочных металлов. Ит-

тербоцен не вступает в реакцию с диимином; для получения комплекса иттербия(II) необходимо использовать реакции ионного обмена. Комплекс $[Yb^{(dppPDA)}(thf)_3]$ выступает в роли восстановителя по отношению к белому фосфору, при этом дииминовый лиганд не проявляет восстановительных свойств, а восстановление протекает только за счёт иона лантаноида.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Sinita D. K., Sukhikh T. S., Petrov P. A., Nadolnny V. A., Konchenko S. N., and Pushkarevsky N. A. Structural Diversity of Calcium, Strontium, and Barium Complexes with Reduced Forms of the 3,6-Di-tert-butyl-o-benzoquinone Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – N. 39-40. – P. 4373–4383.
2. D. K. Sinita, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky. Synthesis, structures, and one- or two-electron reduction reactivity of mononuclear lanthanide (Ho, Dy) complexes with sterically hindered o-iminobenzoquinone ligands // *Polyhedron* – 2021. – V. 195. – 114967
3. Sinita, D. K., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N., Pushkarevsky, N. A. Structural Variety, Isomerism, and Interconversions of Polynuclear Samarium Complexes with Reduced 9,10-Phenanthrenequinone Ligand // *Organometallics* – 2024. – V. 43. – N. 2. – P. 94–107.
4. Д. К. Синица, Синтез и исследование свойств полиядерных комплексов щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba) с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном // *Химия. Материалы 56-й Междунар. науч. студ. конф. 22–27 апреля 2018 г.* – Новосибирск, 2018. – с. 97.
5. Sinita D. K., Pushkarevsky N. A., Synthesis and Transformations of Polynuclear Complexes of Alkaline Earth Metals (Mg, Ca, Sr and Ba) with 3,6-di-t-butyl-o-benzoquinone // *The Russian Cluster of Conferences of Inorganic Chemistry “InorgChem 2018”*. September 17–21, 2018 – Astrakhan, 2018. – p. 274.
6. D. K. Sinita, N. A. Pushkarevsky, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, Synthesis and reduction properties of lanthanide (Ho, Dy) complexes with sterically hindered o-iminobenzoquinone ligand // *5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference*. June 24–28, 2019 – Moscow, 2019. – p. 323.
7. Sinita D. K., Pushkarevsky N. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N. Synthesis and reduction properties of lanthanide complexes (Ho, Dy) with bulky o-iminobenzoquinone ligand // *ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures)*, Nizhny Novgorod, 2019, P. 59.
8. Д.К. Синица, Н.А. Пушкаревский, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Разнообразие структур полиядерных комплексов лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с редокс-активным фенантрениновым лигандом // *Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель»*, 17–19 февраля 2020 – Новосибирск, 2020 – с. 65
9. Синица Д.К., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А. Полиядерные комплексы лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с фенантрениновым редокс-активным лигандом // *IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022»*, 04–07 октября – Нижний Новгород, 2022 – с. 117
10. S.N. Konchenko, D.K. Sinita, N.A. Pushkarevsky Lanthanide complexes with quinone-based redox-active ligands // *X International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS"*, July 9-14, 2023, Novosibirsk, Russia

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает сердечную благодарность научному руководителю к.х.н. Пушкаревскому Николаю Анатольевичу за грамотное и доброжелательное наставничество, переданный бесценный опыт и помощь в выборе направления развития работы. Автор признателен всем своим соавторам и коллективу лаборатории химии полиядерных металлорганических соединений за помощь, поддержку и обсуждение работы, а также Центру коллективного пользования ИХХ СО РАН за поведение экспериментов по характеристике полученных соединений, коллегам из ИХХ СО РАН: к.х.н. Зубаревой Анне Петровне и Комардиной Наталье Николаевне за проведение CHNS анализа, д.х.н. Лаврову А.В. за проведение магнетохимических измерений, Компанькову Николаю Борисовичу за запись ЯМР спектров. Особая благодарность к.х.н. Сухих Таисии Сергеевне за проведение анализов методом рентгеновской дифракции и активное участие в развитии работы.

СИНИЦА Дмитрий Константинович

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ О-БЕНЗОХИНОНОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 08.02.2024 г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 17

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090