

*На правах рукописи*



МИРОНОВА Ольга Александровна

**ИОДИДНЫЕ, ТИОЛАТНЫЕ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ  
КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ  
ОБЪЕМНЫМ  $\beta$ -ДИКЕТИМИНАТНЫМ ЛИГАНДОМ**

1.4.1. Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск, 2023

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, зам. директора по научной работе  
Третьяков Евгений Викторович  
ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Российской академии наук, г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
Ильичев Василий Александрович  
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук, г. Нижний Новгород

**Ведущая организация:**

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской Академии наук, г. Москва

Защита состоится «13» сентября 2023г. в 10 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 «10» августа 2023г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Большой интерес к химии редкоземельных элементов (РЗЭ, RE) в разных областях науки обусловлен уникальностью свойств их соединений. Катионы RE<sup>3+</sup> являются жёсткими кислотами Льюиса, а близость химических свойств и уменьшение ионных радиусов катионов RE<sup>3+</sup> от La к Lu даёт редкую и полезную возможность плавно изменять ионный радиус катиона при одинаковом лигандном окружении, добиваясь необходимой открытости координационного центра. В ряду лантаноидов постепенно заполняется 4*f*-оболочка, что делает более устойчивыми «нестандартные» для других лантаноидов степени окисления 4+ для Ce, 2+ для Eu, Sm и Yb. Благодаря присутствию *f*-электронов лантаноиды проявляют уникальную люминесценцию с узкими характеристичными полосами эмиссии *f*-*f* переходов в ближней ИК-области, что находит применение в лазерных установках и производстве оптоволокна.

Среди прочих особо выделяются соединения, в которых лантаноиды находятся в окружении нетипичных для них лигандов — например, являющимися мягкими основаниями Льюиса (SR<sup>-</sup>, PR<sub>2</sub><sup>-</sup>). Необычное связывание лантаноида и тяжёлого халькогена перспективно для создания люминесцентных и магнитных материалов. Получение подобных соединений и изучение их свойств остаётся нетривиальной задачей, актуальной и по сей день.

Для кинетической стабилизации комплексов с таким связыванием RE–L используются разнообразные вспомогательные «непричастные» (spectator) лиганды, которые занимают место в координационной сфере (КС), однако сами не участвуют в реакциях металлоцентра. β-дикетиминаты — производные ацетилацетона с общей формулой {CH(CRNR')<sub>2</sub>}<sup>-</sup>, — одно из семейств таких лигандов. Благодаря богатству вариаций и лёгкости модификации они могут обеспечивать разную закрытость координационного центра, обладать редокс-активностью, нести хромофорные фрагменты.

В качестве удобных предшественников соединений с халькоген-донорными лигандами были выбраны иодидные комплексы лантаноидов с лигандом Nаспас ({CH(CMeNDipp)<sub>2</sub>}<sup>-</sup>). Любопытным представлялось использование выбранного β-дикетимината для возбуждения люминесценции лантаноидов и сочетание антенных свойств β-дикетимината и тиолатов в одном соединении. Устойчивость выбранного лиганда к восстановлению позволяет изучить процессы

комплексобразования для соединений  $\text{Sm}^{2+}$ , которые могут быть использованы для восстановления источников халькогена.

Помимо прочего, структура и свойства комплексов РЗЭ зависят от количества и типа координации дополнительных нейтральных донорных молекул растворителя (в качестве которого часто используется тетрагидрофуран, ТГФ). С точки зрения фотофизических свойств, ТГФ в КС лантаноида способен снижать эффективность люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$  из-за безызлучательного рассеяния энергии при колебании C–H связей, расположенных близко к металлоцентру. Также ТГФ может затруднять получение комплексов с нетипичными для лантаноидов лигандами. В некоторых случаях для комплексов со связью Ln–E (E = P, As, Ga) наблюдалось раскрытие цикла ТГФ и внедрение фрагмента  $\text{O}(\text{CH}_2)_4^{2-}$  по связи Ln–E. Это делает бессольватные комплексы и Ln(III), и Ln(II) привлекательными, и  $\beta$ -дикетиминатные комплексы подходят для исследования влияния десольватации на физико-химические свойства и реакционную способность соединений.

#### **Степень разработанности темы**

В настоящее время структурно охарактеризовано порядка 400 молекулярных  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов, а актуальные работы 2020-2022 годов говорят о неугасающем интересе к  $\beta$ -дикетиминатам в химии лантаноидов. Потенциальные применения преимущественно сконцентрированы на гетерогенном катализе несмотря на то, что  $\beta$ -дикетиминаты, как производные  $\beta$ -дикетонатов, могут обладать привлекательными антенными свойствами. Поскольку лишь в одной работе описана люминесценция  $\beta$ -дикетиминатного комплекса  $\text{Tb}^{3+}$ , можно утверждать, что антенные свойства дикетиминатов до сих пор оставались за рамками исследований.

$\beta$ -Дикетиминаты рассматриваются в качестве аналогов циклопентадиенидных лигандов, которые способны стабилизировать комплексы с нетипичными для лантаноидов фрагментами в КС. Однако для  $\beta$ -дикетиминатов такие соединения практически не известны. Так, по данным Кембриджского банка структурных данных на начало 2023 года было известно 128 структур молекулярных халькогенидных комплексов РЗЭ, из них всего 7 комплексов содержат  $\beta$ -дикетиминаты. Молекулярных халькогенолатных комплексов (с анионом  $\text{QR}^-$ , Q = S, Se, Te) больше, для РЗЭ известно 370 структур, но  $\beta$ -дикетиминатные комплексы среди них всё так же редки: всего 13 соединений. Таким образом, с точки зрения стабилизации нестандартных анионов в комплексах лантаноидов потенциал  $\beta$ -дикетиминатов тоже не раскрыт.

## **Цель диссертационной работы**

Разработка методов синтеза  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов, содержащих иодидные и халькоген-донорные лиганды, изучение их состава, строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств; определение взаимосвязи между содержанием ТГФ в иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексах Sm(II), их строением и реакционной способностью.

В ходе работы решались следующие задачи:

- разработка методик синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных ( $SPh^-$ ,  $SPy^-$ ) комплексов ряда лантаноидов с разным ионным радиусом (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy), а также бессольватных  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов с катионами разных размеров (Nd и Tb);
- изучение фотофизических свойств полученных иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов в твёрдом виде и в растворе;
- исследование возможности получения моно- и ди-халькогенидных  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов по реакциям ионного обмена;
- изучение десольватации иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса Sm(II) и селективное выделение продуктов разной нуклеарности;
- сравнение реакционной способности частично сольватированного и десольватированного иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов Sm(II) по отношению к источникам халькогена.

## **Научная новизна**

В первую очередь, исследование было направлено на расширение сферы применений  $\beta$ -дикетиминатных лигандов в химии лантаноидов, в том числе, для стабилизации комплексов с халькоген-донорными лигандами и комплексов Sm(II). Для полученных иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов впервые были определены триплетные уровни лигандов, показывающие, что как  $\beta$ -дикетиминатный, так и тиолатные лиганды могут выступать антенной для возбуждения люминесценции  $Tb^{3+}$  в видимой области. Было установлено, что в изучаемых соединениях тербия на эффективность люминесценции в большей степени влияет геометрия КС  $Tb^{3+}$ , чем наличие или отсутствие координированного тетрагидрофурана (ТГФ).

Впервые было показано, что реакции ионного обмена, успешно использованные в первой части работы для получения  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов, не подходят для синтеза моно- или ди-халькогенидных комплексов Nd, Sm. В случае  $K_2Se$  было обнаружено

неожиданное восстановление  $\text{Sm}^{3+}$  до  $\text{Sm}^{2+}$ , предположительно вызванное стерической загруженностью КС.

Была показана зависимость строения иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов  $\text{Sm}(\text{II})$  от количества координированных молекул ТГФ. Установлено, что их строение влияет на их реакционную способность по отношению к иоду и источникам халькогена ( $\text{SePPh}_3$ ,  $\text{TePPh}_3$ ), строение и состав образующихся продуктов окисления. Известные до настоящего времени примеры халькогенидных комплексов РЗЭ с  $\beta$ -дикетиминатным лигандом ограничивались шестью комплексами скандия и одним комплексом иттрия (по данным CCDC 2022.3.0) с моно-халькогенидными мостиками. В настоящей работе впервые получены  $\beta$ -дикетиминатные комплексы самария с дихалькогенидными мостиками  $\mu^3\text{-Se}^{2-}$ ,  $\mu^3\text{-Te}^{2-}$ ,  $\mu\text{-Te}_2^{2-}$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

В данной работе были подобраны удобные условия для синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов, установлено строение продуктов и детально изучены их фотофизические свойства. Была изучена направленная олигомеризация иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса  $\text{Sm}(\text{II})$ , позволяющая получить комплексы разной ядерности. Они обладают потенциалом использования в качестве многоэлектронных восстановителей, что было продемонстрировано в реакциях частично сольватированного и полностью десольватированного комплексов с окислителями.

Суммарно было охарактеризовано 29 новых  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов с галогенидными и халькоген-донорными лигандами. Все результаты рентгеноструктурных исследований новых соединений включены в Кембриджскую базу структурных данных. Получена фундаментальная информация о положении триплетных уровней  $\beta$ -дикетиминатного, тиофенолятного и 2-пиридилтиолатного лигандов, которая может быть использована в дальнейшем для подбора подходящего лиганда-антенны или конструирования новых.

### **Методология и методы исследования**

Методология исследования включает разработку и оптимизацию условий синтеза новых соединений заданного состава, структурную характеристику монокристаллических образцов, определение фазового состава продукта набором физико-химических методов и дальнейшее изучение фотофизических свойств или реакционной способности. Все соединения РЗЭ, включенные в работу, чувствительны к влаге и воздуху, поэтому все манипуляции с ними проводились в аргоновом перчаточном боксе или с использованием аргон-вакуумной линии в сосудах Шленка или двухсекционных запаянных ампулах. Строение новых соединений

устанавливалось методом рентгеноструктурного анализа (РСА), состав твёрдой фазы подтверждался спектральными методами (ЭДС, ЯМР, ИК-спектроскопия), порошковой дифракцией (РФА) и элементным анализом в зависимости от применимости и эффективности выбранных методов в каждом отдельном случае. Фотофизические свойства изучались методами UV-Vis спектроскопии поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- разработанные методики синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов, а также бессольватных тиофенолятных комплексов, и данные об их фотофизических свойствах;
- данные о влиянии состава и строения  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов тербия на эффективность их люминесценции;
- данные о взаимосвязи состава, строения и окислительно-восстановительных свойств сольватированных и бессольватных комплексов Sm(II);
- структурные, термические и спектральные характеристики полученных соединений.

#### **Личный вклад автора**

Автором были проведены разработка методик синтеза комплексов РЗЭ, получение монокристаллов соединений, пригодных для характеристики методом РСА, подготовка образцов для всех аналитических процедур методами ЯМР, порошковой дифракции, элементного и термогравиметрического анализа (ТГА), регистрация ИК спектров, спектров поглощения и люминесценции в растворе, интерпретация и обработка данных. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами и научным руководителем.

#### **Публикации по теме диссертации**

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, рецензируемых Web of Science и Scopus, из них 3 статьи в международных журналах и 1 статья в российском журнале, а также 9 тезисов конференций. Отдельные части работы были выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ 18-03-01192) и Российского Научного Фонда (РНФ 16-13-10294 и РНФ 22-23-00983).

#### **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: 5<sup>th</sup> Euchems Inorganic Chemistry Conference EICC-5 (Москва, 2019); Organometallic Chemistry Around the World, 7th Razuvaev Lectures (Нижний Новгород, 2019); V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2019); Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель» (Новосибирск, 2020); XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии (Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, 2021); VII Российский день редких земель (Казань, 2022); IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

#### **Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

#### **Структура и объём диссертации**

Диссертация изложена на 148 страницах и содержит 33 схемы, 6 таблиц, 17 рисунков и 19 приложений. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, приложения и списка литературы (178 наименований).

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором собраны актуальные сведения об известных  $\beta$ -дикетиминатных комплексах Ln(II), Ln(III) разного состава и строения. В первой части обсуждаются основные



тенденции в синтезе и строении исходных  $\beta$ -дикетиминов, их солей с щелочными металлами и комплексов лантаноидов. Вторая и третья часть посвящены обзору  $\beta$ -дикетиминатных комплексов трёхвалентных и двухвалентных лантаноидов соответственно.

Во **второй главе** описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные об их характеристике методами ИК-спектроскопии, порошковой дифракции, рентгеноструктурного, элементного и термогравиметрического анализа. Изученные в работе соединения неустойчивы к действию кислорода и влаги воздуха, поэтому все синтезы проводились в инертных условиях (техника Шленка).

В **третьей главе** обсуждаются полученные результаты работы в трёх частях. Первая посвящена иодо- $\beta$ -дикетиминатным и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатным комплексам Ln(III). В ней детально обсуждаются особенности выделения и характеристики соединений, рассмотрены их молекулярные структуры и фотофизические свойства. Во второй части обсуждается возможность использования реакций ионного обмена для синтеза халькогенидных комплексов Sm, Nd и делаются предположения касательно предполагаемого маршрута реакции восстановления иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса Sm(III) селенидом калия. В третьей части подробно рассматриваются процессы олигомеризации иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса Sm(II) при удалении ТГФ, а также продукты окисления частично сольватированной и полностью бессольватной форм источниками халькогена и элементарным иодом.

В завершении работы представлено краткое заключение, основные результаты и выводы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Иодо- $\beta$ -дикетиминатные и $\beta$ -дикетиминат-тиолатные комплексы 1-4-Ln*

Иодо- $\beta$ -дикетиминатные комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})_n]$  ( $n = 2$ , Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, **1-Ln**;  $n = 1$ , **1'-Dy**, **1'-Nd**) образуются в ходе ионного обмена между эквимольными количествами иодида лантаноида и дикетиминатом калия в ТГФ (схема 1). Реакция протекает достаточно быстро, в течение 2 часов. Иодидные комплексы обладают высокой растворимостью в ТГФ и при упаривании дают вязкие масла, умеренно растворимы в толуоле, нерастворимы в гексане. Для выделения чистых веществ без минорной примеси иодида калия и выращивания кристаллов оптимальна экстракция растворимых продуктов в двухсекционной ампуле смесью ТГФ и гексана 1:2 по объёму.

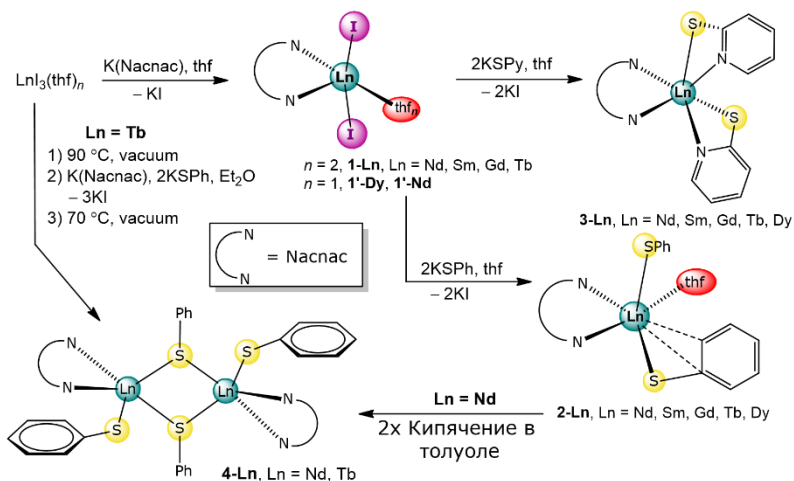


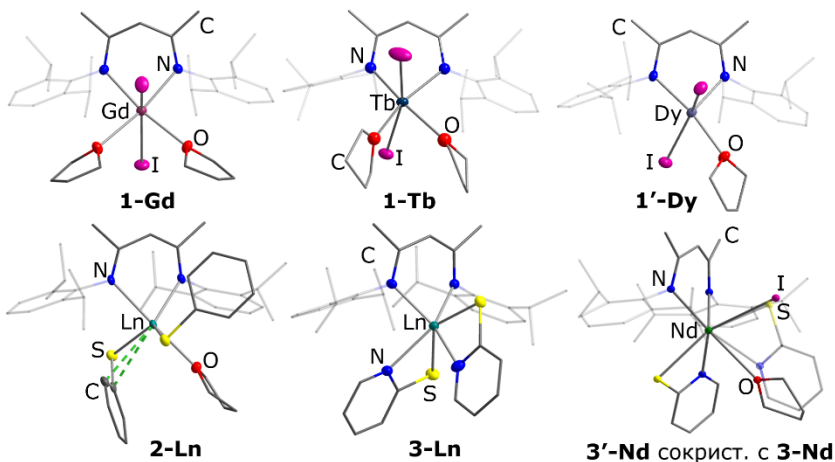
Схема 1. Общая схема синтеза комплексов 1-4-Ln.

При кристаллизации из разных растворителей и их смесей были получены сокристаллизаты комплексов с разным количеством молекул растворителя. При перекристаллизации комплекса **1-Nd** из толуола при нагревании происходит образование нового комплекса  $[\text{Nd}(\text{Nacnac})\text{I}_2(\text{thf})] \cdot 0.5\text{Tol}$  (**1'-Nd**). Потеря координированного ТГФ в таких мягких условиях свидетельствует о его лабильности. Для кристаллизации комплексов остальных лантаноидов использовалась только смесь ТГФ и гексана (1:2), но полученные соединения кристаллизуются с разным количеством молекул растворителя: **1-Nd**·1.5thf, **1-Sm**·thf, **1-Gd**·thf, **1'-Dy**·0.5thf и бессолеватный **1-Tb**. Иодидные комплексы Nd, Sm, Gd имеют одинаковое молекулярное строение, атомы лантаноидов находятся в искажённом октаэдрическом окружении (рисунок 1). При переходе к комплексу тербия наблюдается искажение геометрии с потерей зеркальной симметрии молекулы. Комплекс **1'-Dy** содержит только одну координированную молекулу ТГФ и не присоединяет вторую при кристаллизации из смеси растворителей, содержащей избыток ТГФ, из-за меньшего радиуса катиона.

Дальнейшее замещение иодидных лигандов на соответствующие тиолатные лиганды (SPh, SPy) также протекает при перемешивании иодидного комплекса с калиевой солью, но для полного протекания реакции требуется увеличение времени синтеза и повышение температуры до 60–70 °C. Комплексы  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{SPh})_2(\text{thf})]$  (**2-Ln**) и  $[\text{Ln}(\text{Nacnac})(\text{SPy})_2]$  (**3-Ln**) также могут быть получены в одну стадию, при

одновременной загрузке иодида лантаноида, дикетимината калия и двух эквивалентов тиолата. Комплексы **2-Ln** и **3-Ln** менее растворимы в неполярных растворителях и их смесях с ТГФ, чем **1-Ln**. Для экстракции больше подходит смесь ТГФ и гексана в объёмном соотношении 2:3. Соединения **2-Ln** и **3-Ln** изоструктурны внутри серий. **2-Ln** не содержат кристаллизационного растворителя, а соединения **3-Ln** включают половину молекулы ТГФ на одну молекулу комплекса.

При замещении иодидов на тиолаты сохраняется тип координации дикетимината (рисунок 1). В тиофенолятных комплексах один из тиолатов дополнительно координирован одним ребром фенильного кольца, дополнительно закрывая КС; на это также указывает на низкое для тиофенолятных комплексов значение угла Ln–S–C в 83.5–84.6° (для известных комплексов 91.0–131.1°). В пиридилтиолатных комплексах молекулы ТГФ полностью вытесняются из КС за счёт дополнительной координации атомами азота пиридилных циклов. Один 2-пиридилтиолат лежит практически параллельно плоскости сопряжённой системы дикетимината, а второй развёрнут перпендикулярно ей. Из-за недостаточного нагрева или времени проведения синтеза были структурно охарактеризованы сокристаллизаты иодо-тиолатных комплексов [Dy(Nacnac)(SPh)I(thf)] (**2'-Dy**) и [Nd(Nacnac)(SPy)I(thf)] (**3'-Nd**) с бис-тиолатными комплексами, занимающие одни и те же позиции в кристаллической структуре.

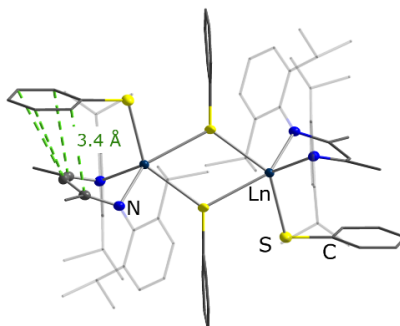


**Рисунок 1.** Молекулярные структуры иодидных и тиолатных комплексов. Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Для получения бессольватных тиофенолятных комплексов Nd, Tb растворы комплексов **2-Ln** нагревались в толуоле (90–110°C) с постепенной отгонкой растворителя. При двукратном повторении процедуры и последующей перекристаллизации из толуола был получен комплекс  $[\{\text{Nd}(\text{Nacnac})(\text{SPh})\}_2(\mu\text{-SPh})_2]$  (**4-Nd**). В случае тербия десольватация не происходит, по-видимому, ввиду меньшего радиуса катиона, и для него была разработана другая методика. Реакция между бессольватным иодидом тербия, дикетиминатом калия и двумя эквивалентами тиофенолята велась в слабокоординирующем диэтиловом эфире. Растворимые продукты отделялись от осадка и тщательно высушивались в вакууме, а затем перекристаллизовывались из толуола, давая желаемый комплекс **4-Tb**. Интересно, что при попытке синтезировать **4-Nd** таким же способом, как и **4-Tb**, единственным идентифицированным кристаллическим продуктом оказался комплекс  $[\text{Nd}(\text{Nacnac})(\text{Nacnac}^{\text{dep}})]$  (**5-Nd**). Это может быть обусловлено стерически индуцированным депротонированием из-за низкой растворимости  $\text{NdI}_3$  и локального избытка  $\text{K}(\text{Nacnac})$ .

Поскольку в комплексах **2-Ln** один из тиолатов дополнительно координирован фенильным кольцом, предполагалось, что десольватация может привести к аналогичной координации второго тиолата. На практике вместо  $\eta^3$ -координации обоих тиолатов происходит димеризация и образование двух тиофенолятных мостиков (рисунок 2). При мостиковой координации тиолатов не остаётся места для  $\eta^3$ -координации терминального тиолата, несмотря на то что формальное КЧ равно 5. В **4-Ln** фенильное кольцо терминального тиолата сближается с плоскостью сопряжённой системы дикетимината до приблизительно 3.4 Å, что предполагает значительные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ними.

Электронные спектры поглощения иодидных и тиолатных комплексов Sm, Gd, Tb, Dy, записанные для растворов чистых соединений в ТГФ, содержат широкие полосы, соответствующие поглощению  $\beta$ -дикетимината ( $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходы) и тиолатных лигандов ( $n \rightarrow \pi^*$  переходы). Спектр погло-

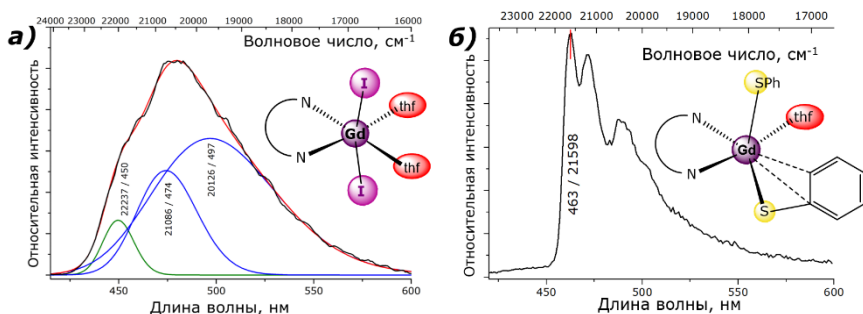


**Рисунок 2.** Молекулярная структура комплексов **4-Ln**. Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

шения раствора **4-Tb** в хлористом метиле совпадает со спектром **2-Tb**, а в толуоле проявляется bathochромно смещённая интенсивная полоса, соответствующая, вероятно,  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, обусловленная  $\pi$ -стэкингом между дикетиминатом и тиолатом либо же молекулами растворителя.

Для кристаллических образцов комплексов гадолиния спектры фосфоресценции были зарегистрированы при 77 К для определения триплетных уровней лигандов (рисунок 3). Спектр **1-Gd** представляет собой суперпозицию неразделённых полос, максимумы которых могут быть определены при аппроксимации Гауссовыми кривыми как 450, 477 и 513 нм (первый соответствует положению триплетного уровня дикетимината на  $2.22 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ). Для комплексов **2-Gd** и **3-Gd** колебательная структура разрешается лучше, и энергия их триплетных уровней может быть оценена по положению первого максимума как  $2.16 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, все три лиганда имеют достаточно высокую энергию триплетного уровня, чтобы служить антеннами для лантаноидов, излучающих в видимой области:  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  (с энергиями возбуждённых уровней  $1.78 \cdot 10^4$ ,  $2.04 \cdot 10^4$  и  $2.1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

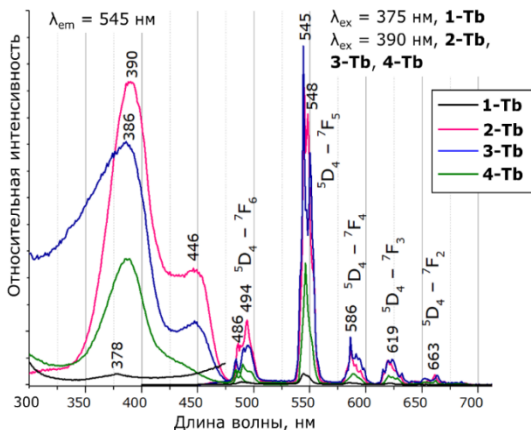
Комплексы тербия при комнатной температуре проявляют яркую зелёную люминесценцию как в растворе, так и в кристаллическом виде с типичными для  $\text{Tb}^{3+}$  узкими полосами, соответствующим  $f-f$  переходам (рисунок 4). В спектрах не наблюдается широкой полосы эмиссии лиганда, что свидетельствует о достаточно полном переносе энергии на катион лантаноида. Абсолютные квантовые выходы для **1-Tb**, **2-Tb** и **3-Tb** (в кристаллическом виде) достигают 1, 18 и 28% соответственно.



**Рисунок 3.** Спектры люминесценции кристаллических образцов комплексов **1-Gd** и **2-Gd** при 77 К.

Предполагалось, что, удалив ТГФ и создав окружение из тяжёлых атомов (S) вокруг Tb, удастся повысить квантовый выход люминесценции, но из-за димеризации вместо  $\pi$ -координации второго тиолата локальное окружение  $\text{Tb}^{3+}$  в **4-Tb** оказывается более высокосимметричным, и

квантовый выход и интенсивность его люминесценции ниже, чем у содержащего ТГФ комплекса **2-Tb**. Другой причиной более низкого квантового выхода для комплекса **4-Tb** может быть отсутствие прямой координации фенильного кольца тиолата и, соответственно, менее эффективный перенос энергии на катион  $Tb^{3+}$ . Также влияние может оказывать координация



**Рисунок 4.** Спектры люминесценции кристаллических образцов комплексов тербия.

дикетимината, близкая к  $\eta^5$ , в результате которой рядом с металлоцентром оказываются метильные группы, высокоэнергетические колебания C–H связей которых могут приводить к безызлучательной релаксации. В пользу последнего говорит и на порядок меньшее время жизни люминесценции, чем в комплексах **1–3-Ln**.

Расчитанные квантовые выходы люминесценции **1–4-Tb** в растворе гораздо выше, чем в кристаллическом виде (3, 76, 54% в ТГФ и 46% в  $CH_2Cl_2$  соответственно), что можно объяснить отсутствием тушащих люминесценцию специфических межмолекулярных взаимодействий (включая  $\pi$ -стэкинг), проявляющихся в кристаллической упаковке. Увеличению квантового выхода **4-Tb** способствуют большая подвижность молекулы в растворе, при которой дикетиминат менее склонен к  $\eta^5$ -координации, и ослабление  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий между лигандами.

Кристаллические образцы комплексов диспрозия проявляют слабую люминесценцию в типичной для них области, в растворе зарегистрировать люминесценцию не удалось. В спектре комплекса **1'-Dy** эмиссия катиона  $Dy^{3+}$  значительно перекрывается внутрелигандной эмиссией, несмотря на более высокий по энергии триплетный уровень дикетимината по сравнению с тиолатами. Это может говорить как о менее эффективном переносе энергии с дикетимината, так и о неподходящей геометрии комплекса. Также как и в случае комплексов Tb, для **2-Dy** и **3-Dy** наблюдается более эффективная эмиссия. Это может

свидетельствовать о стабилизирующем эффекте атомов серы в тиолатах или об их более подходящих антенных свойствах.

### **Реакции с моно- и дихалькогенидами калия**

Ранее было показано, что реакции галогенидных комплексов лантаноидов  $\{[\text{Cp}^i\text{Ln}(\text{thf})]_2(\mu^2\text{-Cl})_2(\mu^3\text{-Cl})_3\text{Na}(\text{thf})\}_n$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{Cp}^i =$  *трет*-бутил-циклопентадиенил) с полиселенидами ( $\text{Se}_5^{2-}$ ) щелочных металлов приводят к образованию халькогенидных комплексов лантаноидов состава  $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Ln}_n\text{Cp}^i_n(\mu^6\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_6]$ , содержащих моно- и диселенидные лиганды. Поскольку реакции ионного обмена между иодидными комплексами **1-Ln** и тиолатами калия позволяют получать бис-тиолатные комплексы с высокими выходами, мы предположили, что аналогичные реакции с моно- и дихалькогенидами калия также могут приводить к замещению иодидов на соответствующие халькогенидные лиганды.

Реакции комплексов **1-Sm**, **1-Nd** с  $\text{K}_2\text{Q}_n$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $n = 1, 2$ ) проводились в ТГФ с нагреванием, в течение трёх дней. Однако признаков протекания реакции не наблюдалось, за исключением сочетания **1-Sm** и  $\text{K}_2\text{Se}$ . В этом случае удалось выделить неожиданный продукт — комплекс двухвалентного самария  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$  (**6-Sm**).

Восстановительные потенциалы ни для иодидного комплекса самария, ни для халькогенидов калия не известны в условиях реакции, а координационное окружение значительно влияет на окислительно-восстановительные свойства соединений самария. Проведённые качественные реакции (взаимодействие  $\text{SmI}_3$  и  $\text{K}_2\text{Se}$ ;  $\text{SmI}_2$  и  $\text{K}_2\text{Se}_2$  в ТГФ с нагреванием) не приводят к восстановлению  $\text{Sm}(\text{III})$  селенидом калия, но приводят к окислению  $\text{Sm}(\text{II})$  диселенидом калия, из чего можно сделать вывод, что селенид калия в заданных условиях является менее сильным восстановителем, чем комплекс  $\text{Sm}(\text{II})$ , и восстановление **1-Sm** до **6-Sm** напрямую невозможно.

Ввиду отсутствия очевидных восстановителей, мы выдвинули два предположения касательно предполагаемого маршрута реакции. Согласно первому (схема 2, слева), реакция между комплексом **1-Sm** и селенидом калия протекает с образованием иодо-селенидного комплекса « $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_2(\mu\text{-Se})]$ », который затем более легко восстанавливается селенидом калия с образованием комплекса **6-Sm**.

Второе предположение подразумевает протекание стерически-индуцированного восстановления (схема 2, справа). На первой стадии из-за образования нерастворимого селенида самария образуется бис-дикетиминатный комплекс « $[\text{Sm}^{3+}(\text{Nacnac})_2\text{I}]$ », который восстанавливается селенидом калия до бис-дикетиминатного комплекса

$[\text{Sm}^{2+}(\text{Nacnac})_2]$ . Затем происходит лигандный обмен между ним и исходным комплексом **1-Sm**. В пользу второй гипотезы говорят примеры реакций стерически-индуцированного восстановления, описанные для дикетиминатных комплексов европия в литературе. Предложенные варианты не противоречат друг другу.

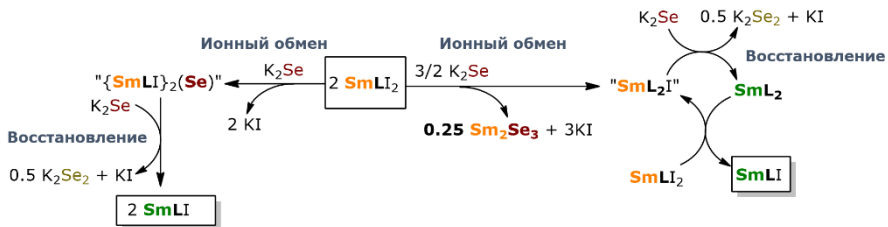


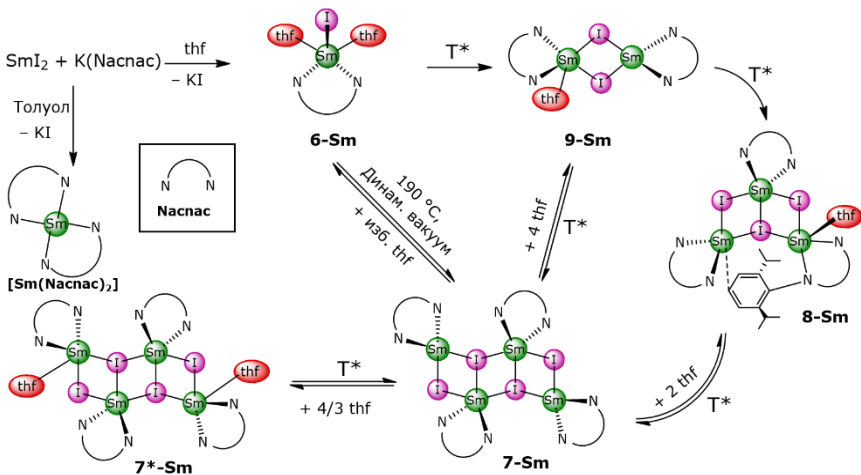
Схема 2. Возможные пути восстановления **1-Sm** селенидом калия.

### Исследование десольватации комплекса **6-Sm**

Комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$  (**6-Sm**) получается напрямую, по реакции ионного обмена между  $\text{SmI}_2$  и  $\text{K}(\text{Nacnac})$  в ТГФ. Он содержит две молекулы ТГФ, при этом катион самария остаётся достаточно открытым. Мы задались вопросом, будут ли образовываться бессольватные иододикетиминатные комплексы при проведении реакции в некоординирующем растворителе и что закроет место в КС вместо ТГФ. Оказалось, что реакция бессольватных реагентов в любых соотношениях в толуоле приводит к образованию известному бис-дикетиминатного комплекса  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$ .

Комплекс **6-Sm** может быть десольватирован при кипячении в толуоле (90-110°C) с постепенной отгонкой растворителя, в результате чего образуются частично сольватированные формы  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_x(\text{thf})_y]$  ( $x = 2, 3; y = 1; x = 4, y = 0, 2$ ). Полная десольватация при нагревании порошка **6-Sm** при 190°C в динамическом вакууме с последующей перекристаллизацией продукта из толуола позволяет селективно получить бессольватный комплекс  $[\text{Sm}_4(\text{Nacnac})_4\text{I}_4]$  (**7-Sm**). При добавлении к нему количеств ТГФ, несколько больших, чем стехиометрические, образуются промежуточные формы:  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})\}_2\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_2]$  (**7-Sm\***, молярное отношение Sm:ТГФ 3:1),  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})\}\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_2]$  (**8-Sm**, Sm:ТГФ 2:1),  $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})\}\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}]$  (**9-Sm**, Sm:ТГФ 1:1) (схема 3).

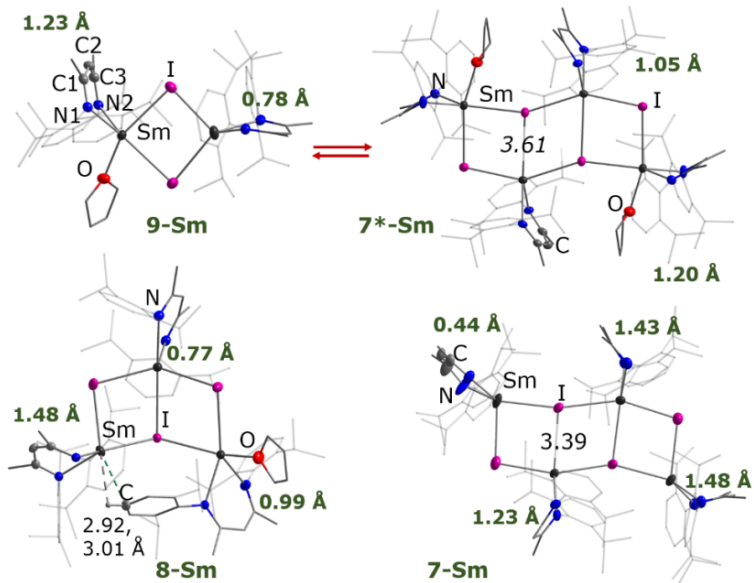




**Схема 3.** Общая схема превращений комплекса **6-Sm** при десольватации и взаимные превращения комплексов **6-9-Sm**.

Получение комплексов **7-9-Sm** напрямую, по реакции  $\text{K}(\text{Nacnac})$  и  $\text{SmI}_2$  в толуоле с добавлением ТГФ невозможно, и в качестве основного компонента образующихся смесей продуктов всегда выступает комплекс  $[\text{Sm}(\text{Nacnac})_2]$ . Они также не могут быть получены при выдерживании порошка в динамическом вакууме в градиенте температуры. На дифференциальной кривой термораспада не наблюдается чётко различимых ступеней, а потеря комплексом **6-Sm** ( $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$ ) второй молекулы ТГФ переходит в основную ступень разложения комплекса. Таким образом, промежуточные формы селективно образуются только при обратной сольватации комплекса **7-Sm**.

При олигомеризации при удалении ТГФ  $\beta$ -дикетиминатный лиганд гибко подстраивается под координационное окружение самария за счёт наклона основной плоскости сопряжённой системы (N1 C1 C3 N2) и разворота диизопропилфенильных заместителей (рисунок 5). Это особенно заметно при сравнении комплексов **7-Sm** и **7\*-Sm**, поскольку они имеют одинаковый остов тяжёлых атомов, но последний дополнительно содержит две молекулы ТГФ. Комплексы **7-Sm**, **7\*-Sm** и **9-Sm** имеют редкое плоское строение остова тяжёлых атомов  $\{\text{SmI}\}_x$  с отклонением атомов самария и иода от плоскости не более  $0.15\text{ \AA}$ . В отличие от них, комплекс **8-Sm** напоминает открытую книгу с углом в  $47^\circ$  между плоскостями, что обусловлено дополнительной координацией арильного заместителя одного дикетимината к соседнему атому самария.



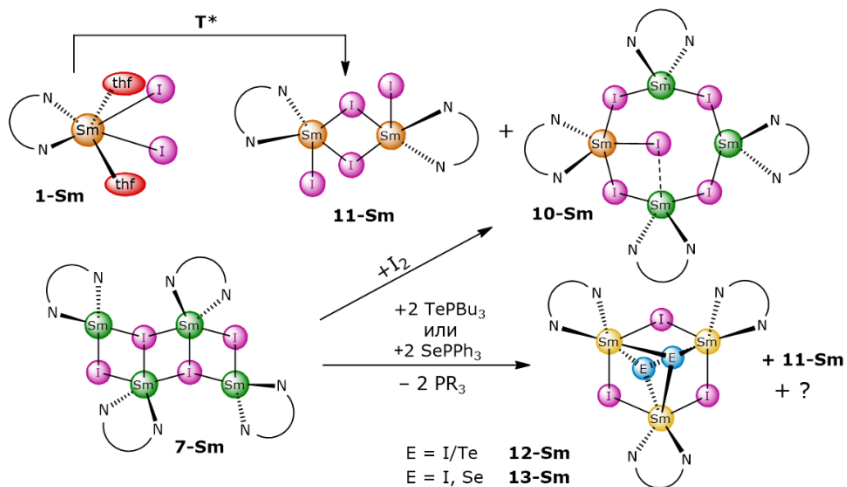
**Рисунок 5.** Молекулярные структуры комплексов 7-9-Sm. Полуэллипсоиды отмечены расстояния Sm–(Nacnac). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

### **Реакции окисления комплексов 7-Sm и 8-Sm**

Полученные комплексы **7-9-Sm** могут выступать в качестве многоэлектронных восстановителей. Для изучения их реакционной способности были изучены реакции **7-Sm** с элементарным иодом и источником селена — SePPh<sub>3</sub>, а также **7-Sm** и **8-Sm** с источником теллура — TeP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>.

Реакция **7-Sm** с I<sub>2</sub> в мольном соотношении 1:1 (Sm:I = 4:2) протекает с образованием смеси продуктов: смешанновалентного комплекса [{Sm(Nacnac)I}<sub>4</sub>] (**10-Sm**, три катиона Sm<sup>2+</sup> и один катион Sm<sup>3+</sup>) и комплекса трёхвалентного самария [{Sm(Nacnac)I<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**11-Sm**). Более селективно они получают при добавлении стехиометрических количеств иода к **7-Sm**. Комплекс **11-Sm** также был получен при десольватации **1-Sm** двукратным кипячением в толуоле (схема 4).

В комплексах **10-Sm** и **11-Sm** сохраняется плоское строение остова тяжелых атомов самария и мостиковых иодидов (рисунок 6), однако терминальные иодиды в комплексе **11-Sm** отклоняются от плоскости остова на 0.77 Å. В комплексе **10-Sm** центральный иодид разупорядочен

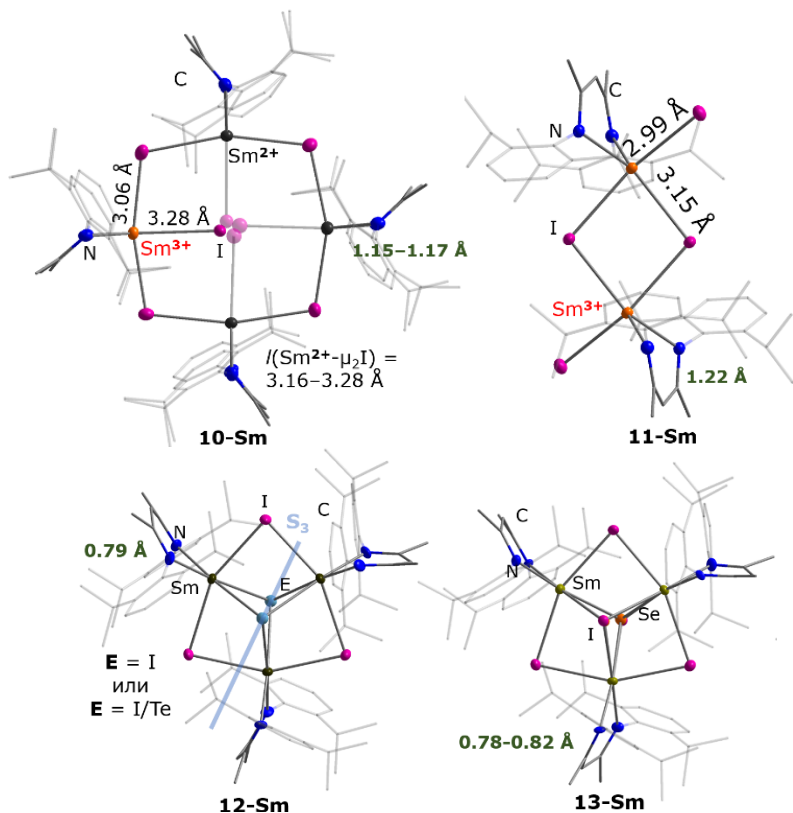


**Схема 4.** Реакции окисления комплексов **7-Sm** и **8-Sm**.

по 4 позиции со смещением в сторону соответствующего атома самария. Заселённость основной позиции составляет 71%, и согласно длинам связей Sm–N можно судить о локализации положительного заряда  $3+$  на одном атоме самария, который связан с центральным иодидом.

Интересным представлялось получение комплекса с халькогенидным лигандом, который мог бы занимать позицию центрального иодида и связываться с двумя катионами самария одновременно, и в качестве доступных окислителей были использованы фосфинхалькогениды.

Реакция **7-Sm** с 2 экв.  $TeP^nBu_3$  ( $Sm:Te = 2:1$ ) протекает с образованием смеси кристаллических продуктов, содержащей небольшое количество кристаллов **11-Sm**. Более растворимые продукты реакции были экстрагированы гексаном, и при перекристаллизации из бензола были обнаружены единичные кристаллы  $[ \{ Sm(Nacnac)I \}_3 E_2 ]$  ( $E = Te$  или  $I$ , **12-Sm**). Продукт не удалось выделить в чистом виде ввиду близкой растворимости с остальными неизвестными продуктами реакции. Мостиковые атомы  $\mu^3$ -E не могут быть определены с помощью РСА, поскольку теллурид и иодид изoeлектронны, и обе мостиковые вершины связаны кристаллографическими операциями симметрии. Атомы E могут быть двумя иодидными лигандами, и тогда комплекс содержит два катиона  $Sm^{3+}$  и один  $Sm^{2+}$ , а могут быть иодидным и теллуридным лигандами, и в таком случае все катионы —  $Sm^{3+}$ . В любом случае, в комплексе **12-Sm** соотношение  $Sm:I$  больше, чем 1:1, как в **7-Sm**.

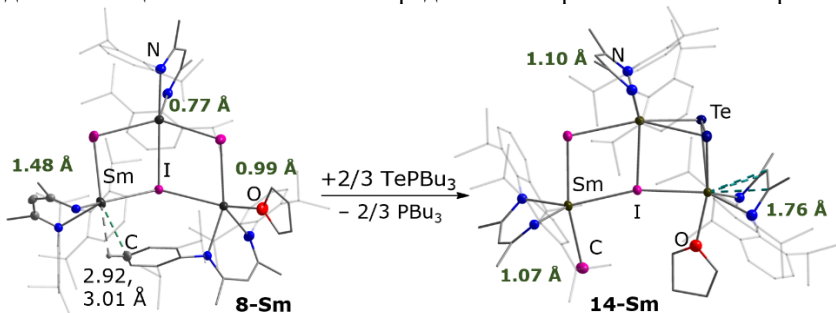


**Рисунок 6.** Молекулярные структуры комплексов **10-13-Sm**. Полу жирным отмечены расстояния Sm–(Nacnac). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

Очевидно, среди неидентифицированных продуктов содержатся соединения, более насыщенные теллуром и с меньшим содержанием иода по отношению к исходному комплексу.

В аналогичной реакции **7-Sm** с 2 экв.  $SePPh_3$  была получена смесь кристаллических продуктов, содержащая кристаллы **11-Sm** и оранжевые призмы соединения  $[ \{ Sm(Nacnac)I \}_3 ISe ] \cdot PPh_3$  (**13-Sm**· $PPh_3$ ), которые не могут быть разделены из-за близкой растворимости. Они также содержат большее количество иода на атом самария, чем исходный комплекс **7-Sm**. Близость молекулярного строения **13-Sm** и **12-Sm** косвенно подтверждает аналогичный состав **12-Sm**, то есть  $[ \{ Sm(Nacnac)I \}_3 ITe ]$  (рисунок 6).

Окисление комплекса **8-Sm**  $\text{TeP}^n\text{Bu}_3$  протекает с сохранением нуклеарности исходного комплекса и приводит к образованию комплекса **14-Sm**, включающего дителлуридный лиганд (рисунок 7). В нём скелет тяжёлых атомов преимущественно повторяет исходный комплекс за исключением перегруппировки иодидных лигандов, а дителлуридный мостик насыщает КС таким образом, что исключается дополнительная координация арильного заместителя дикетимината, и остов тяжёлых атомов снова принимает плоское строение. Длины связей Sm–N говорят о делокализации положительного заряда по всем трём катионам самария.



**Рисунок 7.** Реакция **8-Sm** с источником теллура и молекулярное строение комплекса **14-Sm**. Полу жирным отмечены расстояния Sm–(Наспас). Тепловые эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода не показаны.

## ВЫВОДЫ

1. Было установлено, что реакции ионного обмена являются удобным и универсальным методом получения иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов. Уменьшение радиуса катиона приводит к искажению геометрии иодидных комплексов и уходу одной молекулы ТГФ. Схожее влияние оказывает использование недонорного растворителя при кристаллизации.

2. Синтез бессольватных  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов лантаноидов требует индивидуального подхода с учётом растворимости исходных соединений и разного ионного радиуса лантаноидов, влияющего на возможность удаления ТГФ из координационной сферы (КС).

3. Для  $\beta$ -дикетиминатного и тиолатных (SPh, 2-SPy) лигандов впервые определены положения триплетных уровней и установлено, что они могут служить антеннами разной эффективности для лантаноидов, излучающих в видимой области ( $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ). Геометрия КС оказывает большее влияние на эффективность люминесценции тиофенолятного комплекса Tb, чем удаление молекул ТГФ из КС.

4. Получение  $\beta$ -дикетиминат-халькогенидных комплексов Nd, Sm невозможно при помощи реакций ионного обмена между иодидным комплексом и  $K_2Q_n$  ( $Q = S, Se, Te; n = 1, 2$ ). В исключительном случае взаимодействие с  $K_2Se$  приводит к восстановлению  $[Sm^{3+}(Nacnac)I_2(thf)_2]$  (**1-Sm**) до  $[Sm^{2+}(Nacnac)I(thf)_2]$  (**6-Sm**).

5. Удаление ТГФ из комплекса  $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$  (**6-Sm**) приводит к ступенчатой олигомеризации с образованием комплексов  $[Sm(Nacnac)I]_{x,y}(thf)_y$  ( $x = 2, 3; y = 1; x = 4, y = 0, 2$ ). Формы с промежуточным содержанием ТГФ могут быть получены при добавлении ТГФ к полностью десольватированному комплексу  $[Sm_4(Nacnac)_4I_4]$  (**7-Sm**). Взаимное расположение объёмных заместителей дикетимината определяет уникальную плоскую геометрию остовов  $Sm_xI_x$ .

6. Частично сольватированные комплексы  $[Sm(Nacnac)I]_{x,y}(thf)_y$  не образуются селективно в реакции  $K(Nacnac)$  и  $SmI_2$  в присутствии ТГФ. При проведении реакции в толуоле с добавлением ТГФ всегда образуется смесь продуктов с комплексом  $[Sm(Nacnac)_2]$  в качестве основного компонента.

7. Полиядерные комплексы  $[Sm_3(Nacnac)_3I_3(thf)]$  (**8-Sm**) и  $[Sm_4(Nacnac)_4I_4]$  (**7-Sm**) проявляют свойства многоэлектронных восстановителей. При окислении **7-Sm** источником халькогена ( $SePPh_3$  или  $TeP^nBu_3$ ) происходит фрагментация комплекса и перераспределение иодидных лигандов; при частичном окислении  $I_2$  комплекс сохраняет

свою нуклеарность. При частичном окислении **8-Sm** комплекс присоединяет дителлуридный фрагмент в виде мостикового лиганда.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Mironova O. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. Synthesis, structural and IR spectral studies of lanthanide (Nd, Sm) phenyl- and 2-pyridylthiolates supported by bulky 2,6-diisopropylphenyl substituted  $\beta$ -diketimate ligand. // *Polyhedron*. — 2019. — Vol. 159. — P. 337–344.

2. Миронова О. А., Сухих Т. С., Конченко С. Н., Пушкаревский Н. А., Исследование возможности применения реакций ионного обмена для синтеза  $\beta$ -дикетиминат-халькогенидных комплексов неодима и самария. Неожиданное восстановление Sm(III) до Sm(II) // *Коорд. химия*. — 2020. — Т. 46. — С. 221–231.

3. Mironova O. A., Ryadun A. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. Synthesis and luminescence studies of lanthanide complexes (Gd, Tb, Dy) with phenyl- and 2-pyridylthiolates supported by a bulky  $\beta$ -diketimate ligand. Impact of the ligand environment on terbium(III) emission. // *New J. Chem.* — 2020. — Vol. 44. — N. 45. — P. 19769–19779.

4. Mironova O. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. Structural Diversity and Multielectron Reduction Reactivity of Samarium(II) Iodido- $\beta$ -diketimate Complexes Dependent on Tetrahydrofuran Content. // *Inorg. Chem.* — 2022. — Vol. 61. — P. 15484–15498.

## 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.ф.-м.н. Рядуну Алексею Андреевичу за регистрацию спектров эмиссии и возбуждения, к.х.н. Зубаревой Анне Петровне и Комардиной Наталье Николаевне за проведение CHNS анализа, к.х.н. Плюснину Павлу Евгеньевичу за термогравиметрический анализ, Компанькову Николаю Борисовичу за запись ЯМР спектров, к.х.н. Кучумову Борису Максимовичу за анализ методом ЭДС. Особая благодарность к.х.н. Сухих Таисии Сергеевне за проведение анализов методом рентгеновской дифракции и активное участие в развитии работы.

МИРОНОВА Ольга Александровна

### **ИОДИДНЫЕ, ТИОЛАТНЫЕ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ОБЪЕМНЫМ $\beta$ -ДИКЕТИМИНАТНЫМ ЛИГАНДОМ**

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

---

Подписано к печати и в свет 14.06.2023 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 № 87  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090