

На правах рукописи



Никифоров Алексей Александрович

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II) И Co(II) С N-ДОНОРНЫМИ
ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛООСТАВА

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия растет число публикаций, посвященных синтезу и исследованию полиядерных металлокомплексов, их магнитным свойствам, применению в осаждении металлорганических соединений из газовой фазы, а также созданию координационных полимеров на их основе. Подобные соединения зачастую выступают в качестве предшественников при получении порошковых металлоксидных материалов, а также тонких пленок полупроводниковых структур. Последние находят применение в качестве компонентов суперконденсаторов, оптоэлектронных устройств и газовых сенсоров. Стоит выделить применение карбоксилатных комплексов кобальта в промышленном катализе – получении дикарбоновых кислот окислением циклогексана и ксилолов, а также в реакциях гидросилилирования карбонильных соединений и радикальной полимеризации виниловых мономеров. Комплексы никеля катализируют реакции полимеризации лактонов и олефинов. Карбоксилатные комплексы никеля и кобальта являются структурными фрагментами супрамолекулярных или полимерных систем. Они представляют особый интерес для построения моделей при решении фундаментальных теоретических и прикладных задач, связанных с конструированием соединений d -элементов различной ядерности. Большое значение приобретает установление факторов, влияющих на формирование и устойчивость таких систем. Однако к настоящему времени основные закономерности в процессах структурной самоорганизации металлоостовов комплексов этих металлов в зависимости от условий синтеза и природы лигандов всё ещё недостаточно определены, ввиду чего их синтез нередко рассматривается как «интуитивный». Вследствие этого проблема поиска способов целенаправленного синтеза карбоксилатных комплексов никеля и кобальта с заданными структурой и свойствами приобретает особую актуальность.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему времени существует множество подходов к получению би- и олигоядерных карбоксилатных комплексов Co^{II} и Ni^{II} с N-донорными лигандами. Вместе с тем в литературе была предложена лишь одна модель формирования биядерных аквамостиковых карбоксилатов Co^{II} и Ni^{II} из кластеров высокой ядерности, содержащих гидроксо- и карбоксилатмостиковые фрагменты и координированные карбоновые кислоты. Также факторы, определяющие ядерность и структурный мотив образующихся координационных соединений (условия синтеза, влияние заместителей в карбоксилатных лигандах и природа N-донорных лигандов), остаются недостаточно детализированными.

Цели и задачи. Целью работы является синтез, установление структуры и физико-химических свойств, выявление особенностей формирования карбоксилатных комплексов Co^{II} и Ni^{II} с N-донорными лигандами.

Задачи исследования:

- разработка методик синтеза и синтез карбоксилатных комплексов Co^{II} и Ni^{II} различной ядерности с аминатными и азагетероциклическими лигандами;
- установление физико-химических свойств комплексов: спектральных, магнитных, термической устойчивости, а также установление состава продуктов

деградации и ассоциации комплексов в растворах методами масс-спектрометрии;

- анализ кристаллических структур синтезированных соединений и установление особенностей межмолекулярных взаимодействий на основе метода анализа поверхностей Хиршфельда;

- разработка модели формирования олигоядерных комплексов Ni^{II} с карбоксилатными и N-донорными лигандами методом квантово-химического моделирования;

- экспериментальное установление каталитической способности полученных координационных соединений Co^{II} и Ni^{II} в реакциях полимеризации с раскрытием цикла лактида и гидросилилирования ацетофенона.

Научная новизна. Синтезированы и исследованы строение и свойства 25 новых комплексов Co^{II} и Ni^{II} с анионами карбоновых кислот и N-донорными лигандами различной дентатности, а именно, 1 пентаядерный, 15 биядерных и 9 моноядерных соединений.

Предложен новый способ получения олигоядерных комплексов Ni^{II} и Co^{II} методом «one pot»-реакций с участием карбонатов металлов, обладающих повышенной реакционной способностью по отношению к карбоновым кислотам. При этом для, как правило, изоморфных соединений Co^{II} и Ni^{II} установлены различия в формировании координационных полиэдров с пятичленными азаетероциклическими N-донорными лигандами: в случае Co^{II} образуются моноядерные комплексы с искаженными октаэдрическими и тетраэдрическими геометриями, а для Ni^{II} – биядерные аквамостиковые соединения.

Для 11 полученных моно- и олигоядерных карбоксилатных комплексов методом ESI-MS выявлены формы их существования в растворах. Определены основные процессы фрагментации, протекающие с элиминированием ацидо- и N-лигандов. Для моноядерных комплексов выявлена склонность к ассоциации комплексных катионов.

На основании квантово-химического моделирования предложен путь формирования пентаядерного комплекса $[\text{Ni}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_8(\text{PyPz})_4]$ из биядерных фрагментов.

Впервые показана каталитическая активность комплексов $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{tmeda})_2]$ в реакциях гидросилилирования ацетофенона. В случае полимеризации с раскрытием цикла лактида обнаружена каталитическая активность моно- и биядерных карбоксилатных комплексов Ni^{II} , а также биядерных комплексов Co^{II} .

Теоретическая и практическая значимость. Полученные в настоящей работе данные вносят вклад в развитие общих представлений о формировании структур карбоксилатных комплексов Ni^{II} и Co^{II} различной ядерности. Синтезированные в настоящей работе комплексы Co^{II} и Ni^{II} способны находить практическое применение в каталитических системах полимеризации лактонов, гидросилилирования, а также служить потенциальной основой при получении каталитически активных оксидных материалов. Формирование высокоспиновых кристаллических супрамолекулярных структур на основе исследуемых комплексов с варьируемыми лигандами перспективно для создания материалов с управляемыми магнитными свойствами.

Методология и методы исследования. Синтезируемые в работе соединения исследовали на оборудовании кафедры неорганической химии и инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ), а также РЦ СПбГУ: «Методы анализа состава вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Компьютерный центр СПбГУ», лаборатории «Полимерных сорбентов и носителей для биотехнологии» ИВС РАН. CHN анализы проводили с помощью анализатора LECO CHNS(O)-932. Электронные спектры поглощения растворов комплексов записывали на спектрофотометре СФ-56. ИК-спектры - на приборе Shimadzu IRTracer-100. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Bruker Smart APEX II CCD ¹. Масс-спектрометрические измерения (ESI-MS) - с использованием времяпролётных масс-спектрометров с ионизацией электроспреем TSQ Quantum Access Max ², Bruker MaXis и MicrOTOF. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц. DC/AC магнитную восприимчивость измеряли на SQUID магнетометре QuantumDesign ³. ТГА проводили с использованием NETZSCH STA 449 F3 Jupiter и Shimadzu DTG-60. Молекулярно-массовые распределения получаемого полилактида, конверсии мономера и выходы полимера определяли методом геляпроникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Shimadzu. Квантово-химические расчеты проводили методом DFT PBE0 по программному комплексу GAUSSIAN'16 с использованием базисных рядов def2-TZVP и 6-31G(d,p).

Положения, выносимые на защиту

- 1) методики синтеза моно- и олигоядерных карбоксилатных комплексов Co^{II} и Ni^{II}, содержащих N-донорные лиганды;
- 2) результаты РСА, анализ особенностей строения и кристаллической упаковки выделенных комплексов;
- 3) данные физико-химических методов исследований полученных соединений;
- 4) квантово-химическое описание биядерных карбоксилатмостиковых комплексов Ni(II) и моделирование пути формирования пентаядерного соединения [Ni₅(μ₃-OH)₂(μ-O₂CPh)₈(PyPz)₄];
- 5) результаты проведения реакций полимеризации D,L-лактида и гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, катализируемых полученными соединениями.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов подтверждается воспроизводимостью и непротиворечивостью экспериментальных данных, полученных с использованием различных современных методов исследования: рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии, магнитной восприимчивости, спектральных методов, а также теоретических квантово-химических

1) Данные РСА получены к.г.-м.н. Гуржием В.В. в РЦ СПбГУ.

2) Масс-спектрометрические измерения выполнены н.с. Минковичем А.Е. в ФГУП "НИИ ГПЭЧ" ФМБА России.

3) Измерение и интерпретация магнитной восприимчивости проведены к.х.н. Селютиним А.А. в РЦ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» СПбГУ.

расчетов. Результаты работы докладывались на 27 Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), Всероссийском кластере конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018), IX Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019). Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (0785.00.X6019), РФФИ (19-08-01232). Основные результаты изложены в 17 печатных работах, в том числе 1 статье в зарубежном научном издании, индексируемом Scopus, 4 статьях в журналах из перечня ВАК РФ, тезисах 12 докладов международных и всероссийских конференций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы, формулировки цели и конкретных задач исследования. По результатам диссертационной работы определены научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы проанализированы строение и подходы к синтезу известных моно-, би- и олигоядерных карбоксилатных комплексов Co^{II} и Ni^{II} с остовами $[\text{M}(\text{N}\cap\text{N})_2(\text{O}_2\text{CR})_n]^{m+}$, $[\text{M}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}_{2-4}]$, $[\text{M}_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})\text{L}_n]^{m+}$, $[\text{M}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$ и содержащими фрагмент $\{\text{M}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CR})_3\}$. Каждому из рассматриваемых металлоостовов отводится соответствующий раздел обзора литературы. Проанализированы каталитические свойства соединений Ni^{II} и Co^{II} в реакциях полимеризации лактонов.

Экспериментальная часть. В главе изложены методики синтеза использованных в работе исходных веществ и полученных комплексов Co^{II} и Ni^{II} , данные аналитических и инструментальных методов исследования синтезированных соединений, а также методология проведенного квантово-химического DFT моделирования.

Результаты и их обсуждение. Синтезируемые комплексы, в которых ионы металлов находятся в октаэдрических окружениях, часто рассматриваются в качестве потенциально каталитически активных веществ. Среди свойств лигандов, влияющих на формирование металлоостова, учитывали их донорные и стерические особенности. Донорные свойства оценивали по величине зарядов на донорных атомах. Для рассматриваемых ацидолигандов малликеновские заряды укладываются в узкий интервал значений $-0.62 \div -0.65e$ и не должны сказываться на различия в их донорных свойствах. Для исследуемых N-донорных лигандов интервал в $-0.34 \div -0.64e$ указывает на бóльшую дифференцированность данного свойства. Среди стерических факторов выделяли стерическую гибкость лигандов и молярные объемы ($\text{см}^3/\text{моль}$), которые рассчитывали для DFT оптимизированных структур. Эти характеристики ($\text{см}^3/\text{моль}$) оказались существенно различающимися: $\text{HCO}_2^- (29.77) < \text{CH}_3\text{CO}_2^- (37.75) < \text{CF}_3\text{CO}_2^- (44.13) < \text{EtCO}_2^- (70.14) < (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^- (90.86) < (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^- (91.09) < \text{PhCO}_2^- (93.83) < \text{Ph}_2\text{CHCO}_2^- (163.20)$; $\text{Im}^4 (56.47) < \text{TMA} (60.11) < \text{MeIm} (67.77) < \text{AMPy}$

4) **phen** – 1,10-фенантролин; **AMPy** – (аминометил)пиридин; **DBED-N,N'** – дибензилэтилендиамин; **TMA** – триметиламин; **Hdmpz** – 3,5-диметилпиразол; **Im** – имидазол; **MeIm** – 2-метилимидазол; **tmeda** – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин; **Py** – пиридин; **Bipy** – 2,2'-дипиридил; **PyPz** – 2-Н-3-метил-5-(2-пиридинил)пиразол;

(81.26) < Hdmpz (83.30) < Py (83.66) < tmeda (114.11) < PyPz (126.38) < Vipy (126.66) < Phen (136.01) < DBED (234.53). При выборе N-донорных лигандов учитывали также их дентатность и природу атома(-ов) азота: входящих в состав аминогрупп, азагетероциклов или их комбинаций в рамках одного лиганда. Помимо этого, принимали во внимание их способность выступать в качестве донора внутри- или межмолекулярных Н-связей, стабилизирующих координационные полиэдры.

Моноядерные комплексы кобальта(II) и никеля(II). В направленном синтезе моноядерных карбоксилатных комплексов никеля(II) применяли следующие бидентатные N-донорные лиганды: phen, AMPy и DBED. Основной метод их получения основывался на прямой реакции водно-спиртового раствора предварительно синтезированного карбоксилата металла с соответствующим N-донорным лигандом (рис. 1). Комплекс *cis*-[Ni(phen)₂(OH₂)(O₂CCF₃)](O₂CCF₃) (**I**) также получали ещё и взаимодействием *cis*-[Ni(phen)₂(OH₂)Cl]Cl с CF₃CO₂Ag. Синтезированные моноядерные соединения **I** - **X** представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Синтезированные моноядерные соединения ⁵

№ соединения	Формула
I	<i>cis</i> -[Ni(phen) ₂ (OH ₂)(O ₂ CCF ₃)](O ₂ CCF ₃)
II	<i>cis</i> -[Ni(phen) ₂ (HCOO) _{1.618} (H ₂ O) _{0.382}](HCOO) _{0.382} ·4.618H ₂ O
III	<i>cis</i> -[Ni(phen) ₂ (OH ₂) ₂](O ₂ CCCl ₃) ₂ ·6.2H ₂ O
IV	<i>trans</i> -[Ni(AMPy) ₂ (OH ₂) ₂](HCO ₂) ₂ ·6H ₂ O
V	[Ni(phen) ₃](CCl ₃ COO) ₂ ·7H ₂ O
VI	<i>trans</i> -[Ni(DBED) ₂ (Me ₃ CCO ₂) ₂]·Me ₃ CCO ₂ H
VII	<i>trans</i> -[Ni(DBED) ₂ (CF ₃ CO ₂) ₂]·C ₆ H ₆
VIII *	[Co(Hdmpz) ₂ (O ₂ CPh-κO)(O ₂ CPh-κ ² O, O ⁻)]
IX	[Co(Im) ₂ (O ₂ CCH(Ph) ₂ -κ ² O, O ⁻) ₂]
X	[Co(MeIm) ₄ (O ₂ CCH(CH ₃) ₂ -κ ² O, O ⁻)](O ₂ CCH(CH ₃) ₂)

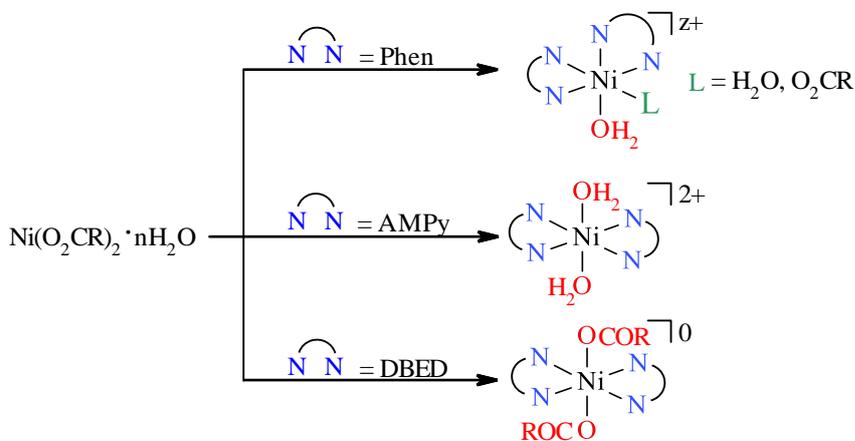


Рисунок 1 – Схема синтеза моноядерных комплексов Ni^{II}

Согласно данным РСА, в молекулярных структурах комплексов **I** и **III** ионы Ni^{II} находятся в октаэдрическом окружении двух бидентатно координированных молекул phen и молекулы H₂O. Координационное окружение комплекса **I** (рис. 2 (а)) завершает моно-

5) * - Соединение было рентгеноструктурно охарактеризовано ранее

дентатно координированный CF_3CO_2^- лиганд, а в случае **III** - молекула H_2O . Комплекс **V** выделили в качестве побочного продукта в ходе синтеза комплекса **III**.

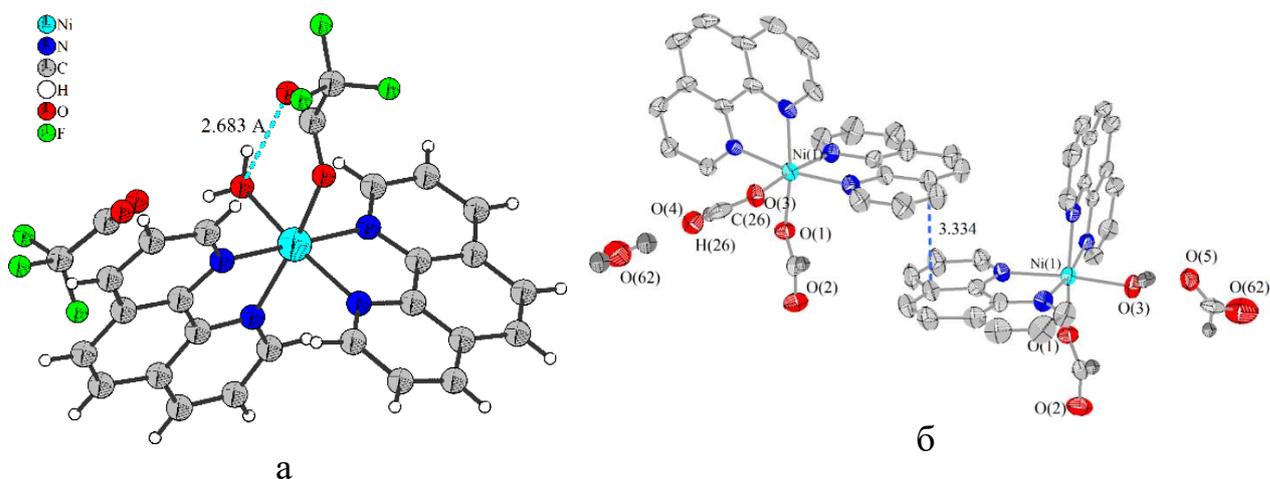


Рисунок 2 – Молекулярные структуры комплекса **I** (а) и пары субъединиц комплекса **II** (б)

Координационное окружение ионов никеля в комплексе **II** схоже с описанным выше для комплексов **I** и **III**. Его молекулярная структура представлена двумя субъединицами: $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{OH}_2)(\text{O}_2\text{CH})]^+$ и $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CH})_2]$ (рис. 2 (б)). В случае комплексов с лигандами AMPy и DBED, содержащими первичные и вторичные аминогруппы, происходит формирование *trans*-изомеров, в которых аксиальные положения занимают молекулы H_2O (**IV**) или RCO_2^- лиганды (**VI** и **VII**). В отличие от описанных выше комплексов **I–V**, соединения **VI** и **VII** относятся к комплексам неэлектролитного типа (рис. 3). Карбонильные атомы кислорода карбоксилатных лигандов образуют внутримолекулярные Н-связи с NH-группами DBED лигандов: четыре связи в случае комплекса **VI** и две - в случае комплекса **VII**.

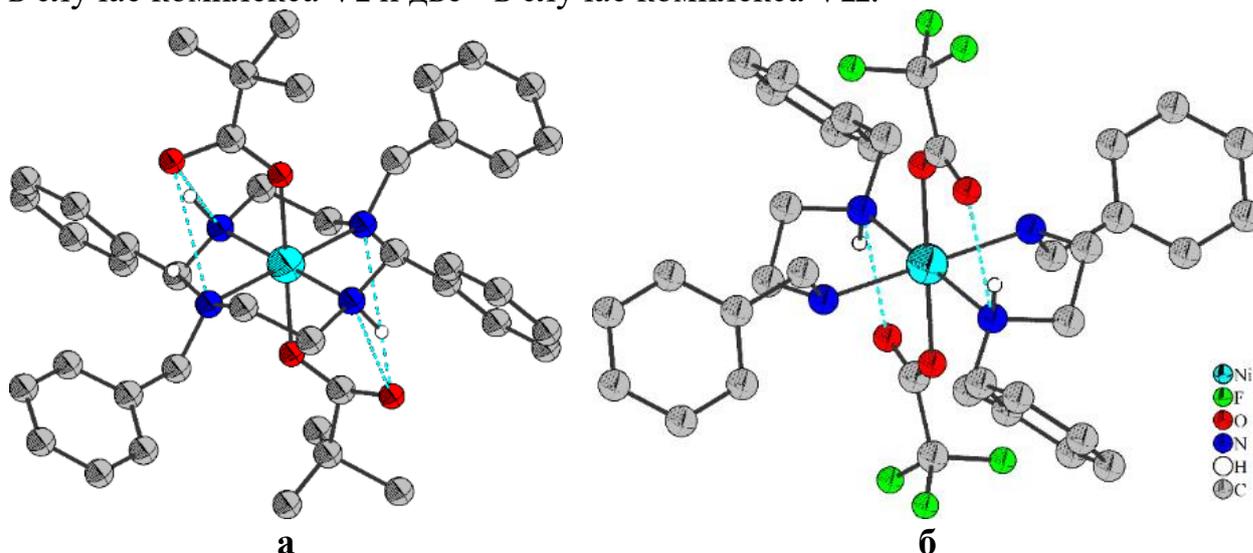


Рисунок 3 – Молекулярные структуры комплексов **VI** (а) и **VII** (б)

В ацетонитрильных растворах в условиях, характерных для образования биядерных моноаквамостиковых комплексов (стр. 9), с использованием $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и лигандов MeIm, Im, Hdmpz мы получили только моноядерные комплексы

$$[\text{Co}(\text{Hdmpz})_2(\text{O}_2\text{CPh-}k\text{O})(\text{O}_2\text{CPh-}k^2\text{O}, \text{O}^-)] \quad (\text{VIII}),$$

$[\text{Co}(\text{Im})_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{Ph})_2-\kappa^2\text{O}, \text{O}^{\prime})_2]$ (**IX**) и $[\text{Co}(\text{MeIm})_4(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2-\kappa^2\text{O}, \text{O}^{\prime})](\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)$ (**X**). В данных комплексах реализуются иные типы координации карбоксилатных лигандов и геометрии металлоостовов. Как в известном ранее, но полученном по новой методике комплексе **VIII**, так и в одной из двух субъединиц комплекса **IX** (рис. 4 (а)), ионы кобальта находятся в искаженных тетраэдрических окружениях. В случае его второй субъединицы, а также комплекса **X** (рис. 4 (б)), окружение иона металла октаэдрическое со значительным трапецеидальным искажением экваториальной плоскости. Указанные искажения могут быть генетически связаны с несимметричностью d^7 -электронной оболочки Co^{II} по сравнению с более симметричной d^8 -оболочкой в высокоспиновых комплексах Ni^{II} .

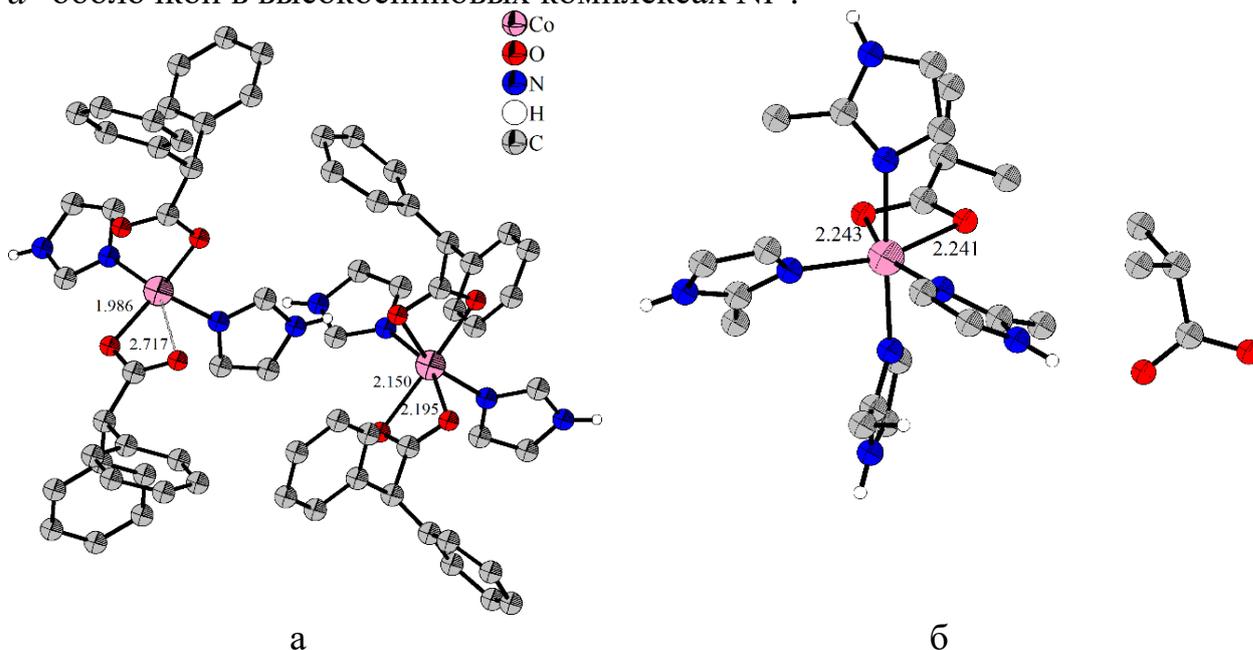
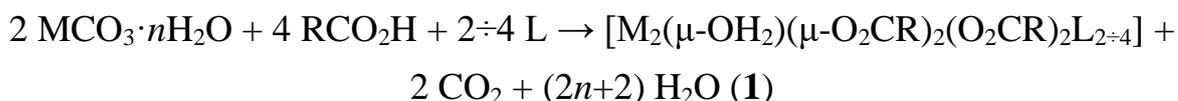


Рисунок 4 – Молекулярные структуры комплексов **IX** (а) и **X** (б)

Синтез биядерных комплексов кобальта(II) и никеля(II). В синтезе биядерных карбоксилатных комплексов Co^{II} и Ni^{II} в качестве исходных соединений использовали специально полученные из насыщенных углекислым газом растворов высоко реакционноспособные карбонаты $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (т.н. синтетический хельерит). В отличие от коммерчески доступных карбонатов данные соединения не имеют в своем составе мостиковых гидроксогрупп (например $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Вследствие этого они характеризуются высокой реакционной способностью, что позволяет проводить синтез карбоксилатных комплексов со стехиометрическими количествами карбоновой кислоты в широком спектре органических растворителей. В общем виде реакцию образования биядерных комплексов можно представить следующим образом:



При проведении реакции **1** в растворах MeCN , содержащих 1.5-2 об. % H_2O , на первой стадии образуются промежуточные малорастворимые в данной смеси карбоксилаты металла. Их последующее взаимодействие «one pot» с N-донорным лигандом приводит к образованию биядерных аквамостиковых

карбоксилатных комплексов с остовом $[M_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CR)_2(O_2CR)_2L_{2-4}]$. Полученные биядерные комплексы приведены в таблице 2.

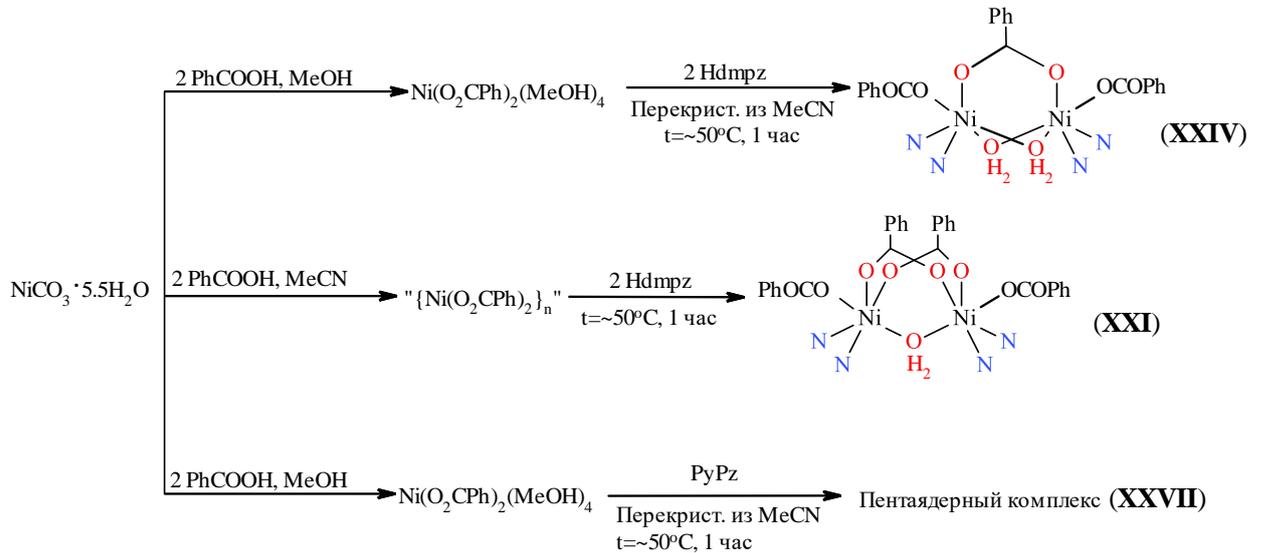
Таблица 2 – Синтезированные би- и пентаядерные соединения ⁶

	Соединение
XI	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2(O_2CCH(CH_3)_2)_2(tmeda)_2]$
XII	$[Co_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2(O_2CCH(CH_3)_2)_2(tmeda)_2]$
XIII	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CPh)_2(O_2CPh)_2(tmeda)_2]$
XIV	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2(O_2CCH(CH_3)_2)_2(Py)_4]$
XV	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2(O_2CCH(CH_3)_2)_2(Bipy)_2]$
XVI *	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CC(CH_3)_3)_2(O_2CC(CH_3)_3)_2(PyPz)_2]$
XVII	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(Ph)_2)_2(O_2CCH(Ph)_2)_2(tmeda)_2]$
XVIII **	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CH)_2(O_2CH)_2(tmeda)_2]$
XIX	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(Ph)_2)_2(O_2CCH(Ph)_2)_2(Py)_4]$
XX	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(Ph)_2)_2(O_2CCH(Ph)_2)_2(Bipy)_2] \cdot 3MeCN \cdot HO_2CCH(Ph)_2$
XXI	$[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CPh)_2(O_2CPh)_2(Hdmpz)_4]$
XXII	$[Co_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CPh)_2(O_2CPh)_2(tmeda)_2]$
XXIII	$[Co_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CEt)_2(O_2CEt)_2(tmeda)_2]$
XXIV *	$[Ni_2(\mu-OH_2)_2(\mu-O_2CPh)(O_2CPh)_2(Hdmpz)_4](O_2CPh) \cdot 2.5H_2O$
XXV	$[Co_2(\mu-OH_2)_2(\mu-O_2CEt)(O_2CEt)_2(Bipy)_2](O_2CC_2H_5)$
XXVI *	$[Ni_2(\mu-O_2CPh)_4(EtOH)_2]$
XXVII *	$[Ni_5(\mu_3-OH)_2(\mu-O_2CPh)_8(PyPz)_4] \cdot 4.73MeCN$

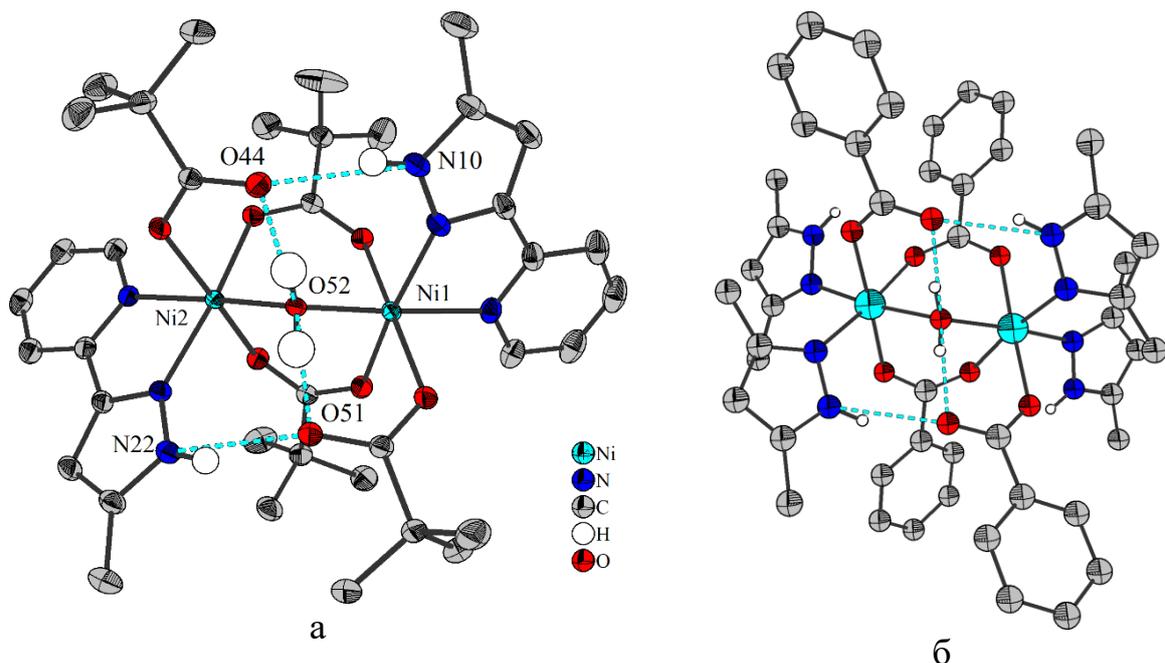
При изменении растворителя в реакции хельерита с бензойной кислотой формируются комплексы с топологией, отличной от **XI-XXIII** (рис. 5). Проведение реакции в метаноле с последующим введением N-донорного лиганда (Hdmpz и PyPz) и заменой растворителя на содержащий влагу ацетонитрил приводит к формированию биядерного диаквамостикового комплекса $[Ni_2(\mu-OH_2)_2(\mu-O_2CPh)(O_2CPh)_2(Hdmpz)_4](O_2CPh) \cdot 2.5H_2O$ (**XXIV**) и пентаядерного $[Ni_5(\mu_3-OH)_2(\mu-O_2CPh)_8(PyPz)_4] \cdot 4.73MeCN$ (**XXVII**). Такие различия могут быть связаны не только со стерическими особенностями бензоатных лигандов, способностью Hdmpz и PyPz формировать внутримолекулярные водородные связи, но и со структурой первоначально формирующихся в реакционной системе интермедиатов. В MeOH формируются мооядерные частицы $Ni(O_2CPh)_2(MeOH)_4$. В случае ацетонитрила или другого апротонного растворителя обычно образуются «полимерные карбоксилаты» или кластеры высокой ядерности. Соединение $[Co_2(\mu-OH_2)_2(\mu-O_2CEt)(O_2CEt)_2(Bipy)_2](O_2CEt)$ (**XXV**), аналогичное комплексу никеля **XXIV**, получили при проведении реакции **1** в водно-ацетонитрильном растворе с содержанием воды 5-7 об. %.

6) * - Методика синтеза отлична от описанной выше.

** - Соединение было рентгеноструктурно охарактеризовано ранее

Рисунок 5 – Схема синтеза комплексов **XXIV**, **XXI** и **XXVII**

Строение биядерных комплексов кобальта(II) и никеля(II). Во всех синтезированных биядерных моноаквамостиковых комплексах Co^{II} и Ni^{II} ионы металлов находятся в октаэдрических окружениях с расстояниями $\text{M} \cdots \text{M}$ $3.407 \div 3.587 \text{ \AA}$. Самое короткое из этих расстояний, нетипичное для соединений подобного типа (3.407 \AA), наблюдается в комплексе **XVI**, в котором координационное окружение каждого иона Ni^{II} содержит лиганд PyPz , образующий с металлом устойчивый 5-членный цикл и Н-связь с монодентатно координированным лигандом $^-\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ соседнего иона Ni^{II} , «стягивающую» их на короткое расстояние (рис. 6). Близкое значение расстояния $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ получили и при квантово-химическом моделировании подобного комплекса $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{PyPz})_2]$ – 3.378 \AA , тогда как при моделировании соединения $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{tmeda})_2]$ (**XI**) значение этого расстояния составило 3.497 \AA .

Рисунок 6 – Молекулярные структуры комплексов **XVI** (а) и **XXI** (б)

Образование аналогичной системы Н-связей наблюдали и в комплексе **XXI**, содержащем Ndmpz лиганды. Однако, из-за того, что Ndmpz лиганды не являются хелатирующими, уменьшение расстояния Ni \cdots Ni не отмечали. Данные РСА свидетельствуют, что в диаквамостиковых комплексах **XXIV** и **XXV** ионы Ni II и Co II находятся в октаэдрических окружениях и связаны между собой лишь одним бидентатно-мостиковым карбоксилатным лигандом и двумя мостиковыми молекулами H $_2$ O. Расстояния М \cdots М в диаквамостиковых комплексах существенно короче, чем в моноаквамостиковых: 3.185 (**XXIV**) и 2.794 Å (**XXV**). Оба соединения являются комплексами катионного типа (рис. 7), в которых заряд компенсируют карбоксилат-ионы.

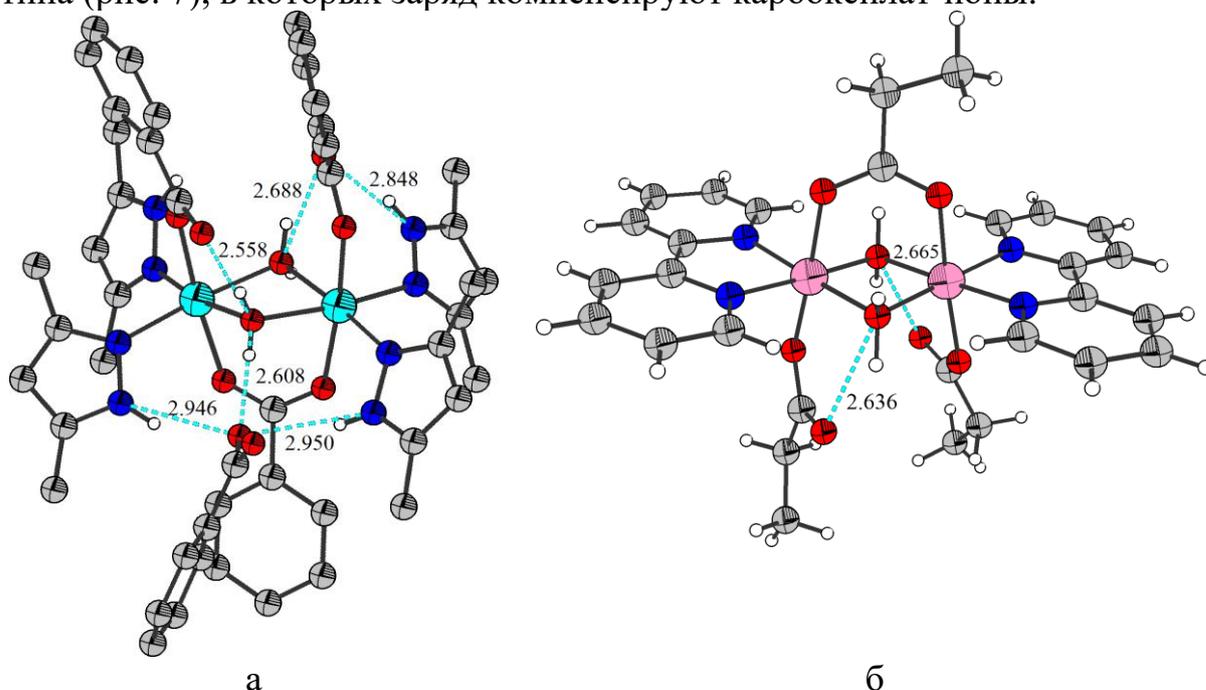


Рисунок 7 – Молекулярные структуры комплексных катионов **XXIV** (а) и **XXV** (б)

Особенности межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах биядерных комплексов. Для рассмотрения особенностей межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах синтезированных соединений и поиска закономерностей «состав-структура-свойства» на основании данных РСА с помощью ПО CrystalExplorer 17.5 провели расчет и анализ поверхностей Хиршфельда (ПХ). Анализ ПХ показал, что в случае всех исследуемых биядерных комплексов, содержащих ароматические лиганды, $\pi\cdots\pi$ стекинг-взаимодействия играют значительную роль в формировании кристаллических структур соединений. Для комплексов с азагетероциклическими N-донорными лигандами (**XIV**, **XV**, **XVI**, **XIX**, **XX**) наблюдается закономерность сочетания $\pi\cdots\pi$ стекинг-взаимодействий со слабым СН \cdots О водородным связыванием N-донорных и карбоксилатных лигандов с образованием димеров или полимерных цепей (рис. 8). Они, в свою очередь, формируют трехмерный супрамолекулярный каркас посредством межмолекулярных $\pi\cdots\pi$, СН \cdots п, ван-дер-ваальсовых (ВдВ) взаимодействий, а также слабых Н-связей с соседними молекулами.

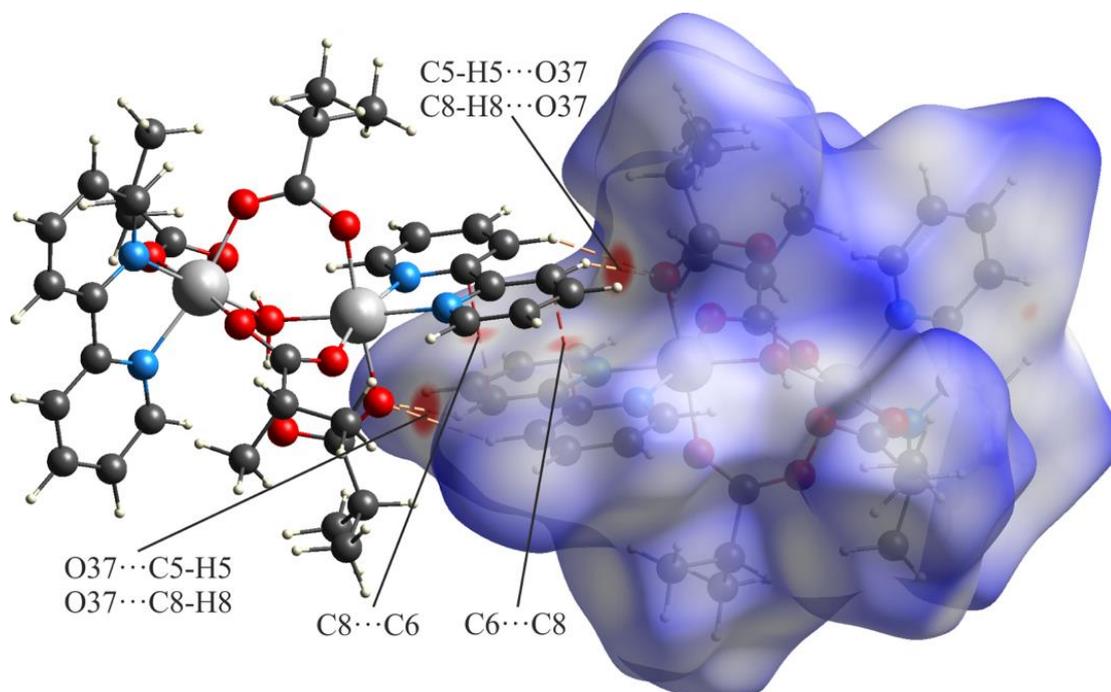


Рисунок 8 – ПХ комплекса **XV** с отображением карт $d_{\text{ном}}$

В среднем для комплексов, содержащих алифатические карбоксилатные и лиганды tmeda, парциальные вклады $\text{H}\cdots\text{N}$ контактов в ПХ составляют более 90 %. При переходе к ароматическим лигандам эти вклады уменьшаются до 65÷75 %. Комплексы **XI**, **XII** и **XXIII**, характеризующиеся наибольшими вкладами $\text{H}\cdots\text{C}$ и $\text{H}\cdots\text{N}$ контактов в ПХ (97.2 %, 96.8 % и 97.5 %), проявляют склонность к летучести. Методом ТГА была зафиксирована их возгонка в атмосфере аргона. В случае комплекса **XI** общая потеря массы составила 90.86 % (содержание Ni в комплексе 16.39 %), комплекса **XXIII** – 91.31 % (содержание Co 17.85 %), а комплекса **XII** – 100 %, что соответствует его полной возгонке.

Пентаядерный комплекс $[\text{Ni}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_8(\text{PyPz})_4]\cdot 4.73\text{MeCN}$ (XXVII**)** получили в соответствии со схемой на рис. 5. Молекулярную структуру **XXVII** (рис. 9) можно описать как два трехъядерных гидроксоцентрированных карбоксилатмостиковых фрагмента $\{\text{Ni}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4\}$, объединенных по одной вершине общим ионом Ni(1). Каждый из периферийных ионов никеля находится в искаженном октаэдрическом окружении NiN_2O_4 , образованном одним PyPz лигандом, тремя бидентатно-мостиковыми PhCO_2^- лигандами и одним тридентатно-мостиковым OH^- лигандом. Центральный ион Ni^{II} находится в искаженном октаэдрическом окружении NiO_6 че-

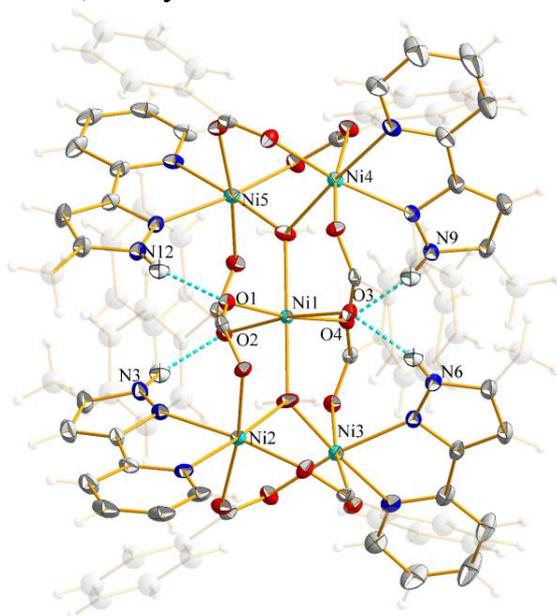


Рисунок 9 – Молекулярная структура комплекса **XXVII**

тырех бидентатно мостиковых PhCO_2^- лигандов и двух тридентатно-мостиковых OH^- лигандов. По данным PCA в составе комплекса **XXVII** содержится 4.73 молекулы MeCN, которые расположены в межмолекулярных полых каналах (рис. 10), что способствует их быстрой потере при извлечении кристаллов из маточного раствора.

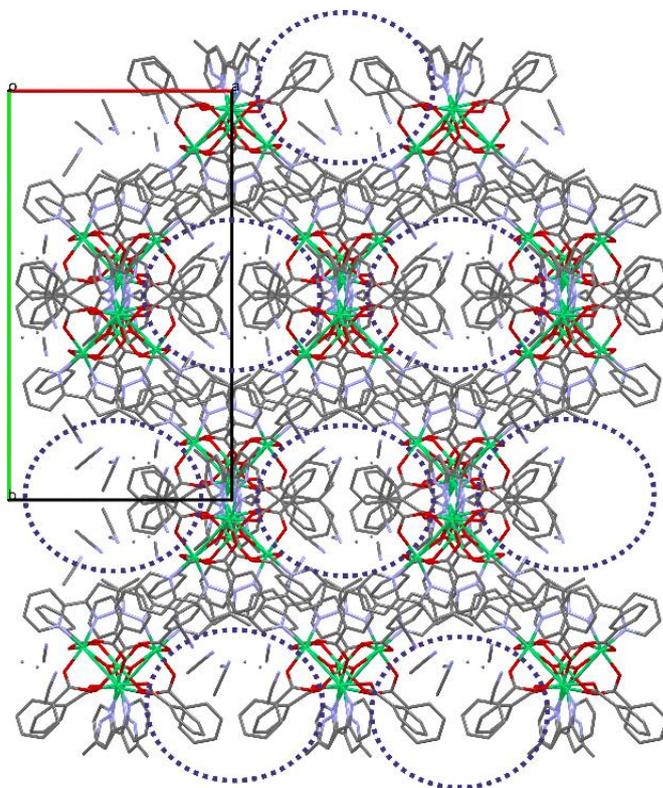


Рисунок 10 – Межмолекулярные каналы в кристаллической структуре комплекса **XXVII**

плексов **I**, **II**, **IV** и **VII**. Так, в масс-спектрах комплекса **I** наблюдается пик с $m/z = 1175.0851$, который был отнесен к $[\text{Ni}_2(\text{phen})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^+$ (рис. 11 (а)). В случае комплексов **II**, **IV** и **VII** наблюдали пики, которые отнесли к ионам состава $[\text{Ni}_2(\text{N}\cap\text{N})_2(\text{RCO}_2)_3]^+$ (**II** - рис. 11 (б), **IV** – рис. 11 (в)). В масс-спектрах комплекса **IV** также наблюдали пик с $m/z = 722.9999$, который отнесли к трехъядерному ассоциату $[\text{Ni}_3(\text{AMPy})_3(\text{HCO}_2)_5]^+$ (рис. 11 (г)). В случае большинства исследованных биядерных комплексов в ESI-MS спектрах их растворов отсутствует сигнал, соответствующий молекулярному иону, который наблюдали лишь у **XI** и **XIV**. По данным ESI-MS спектров комплекса **XI** доминирующими процессами в растворах MeCN являются частичное элиминирование карбоксилатных лигандов с образованием катионов $[\text{Ni}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)_3(\text{tmeda})_2]^+$ и их последующая фрагментация с образованием частиц $[\text{Ni}(\text{tmeda})((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)]^+$. Все наблюдаемые пики свидетельствуют о том, что в координационном окружении Ni^{II} из двух лигандов tmeda сохраняется один. В растворах **XIV** и **XXI** основным процессом является элиминирование одного Py или Hdmpz лиганда с образованием катионов $[\text{Ni}_2(\text{RCO}_2)_4\text{L}_3+\text{H}]^+$ и $[\text{Ni}_2(\text{RCO}_2)_3\text{L}_3]^+$, которые претерпевают последующую фрагментацию в меньшей степени, чем комплекс **XI**. Отсутствие мостиковой

Исследование растворов комплексов масс-

спектрометрическими методами.

Для растворов моноядерных комплексов с двумя бидентатными N-донорными лигандами на основании данных ESI-MS выявили следующие закономерности. Во всех спектрах этих растворов отсутствуют сигналы, соответствующие псевдомолекулярным ионам, а наибольшую интенсивность имеют пики, отвечающие катионам $[\text{M}-\text{RCO}_2]^+$. Также обнаруживали пики, которые отнесли к продуктам дальнейшей деградации, включающей потерю одного N-донорного лиганда – $[\text{Ni}(\text{N}\cap\text{N})(\text{RCO}_2)]^+$. Выявили склонность к образованию олигоядерных карбоксилатмостиковых ассоциатов, которая наиболее ярко выражена в случае ком-

молекулы H_2O в структуре большинства ионов может быть обусловлено ее потерей в условиях масс-спектрометрического эксперимента. В случае спектров комплексов **XVI** и **XXVII** наблюдаются пики, отнесенные к олигоядерным частицам состава $[\text{Ni}_x(\text{O}_2\text{CR})_y(\text{PyPz})_z - n\text{H}]^+$ и $[\text{Ni}_x(\text{PyPz})_y - n\text{H}]^+$, в которых карбоксилатные лиганды замещаются мостиковыми депротонированными лигандами $(\text{PyPz}-\text{H})^-$.

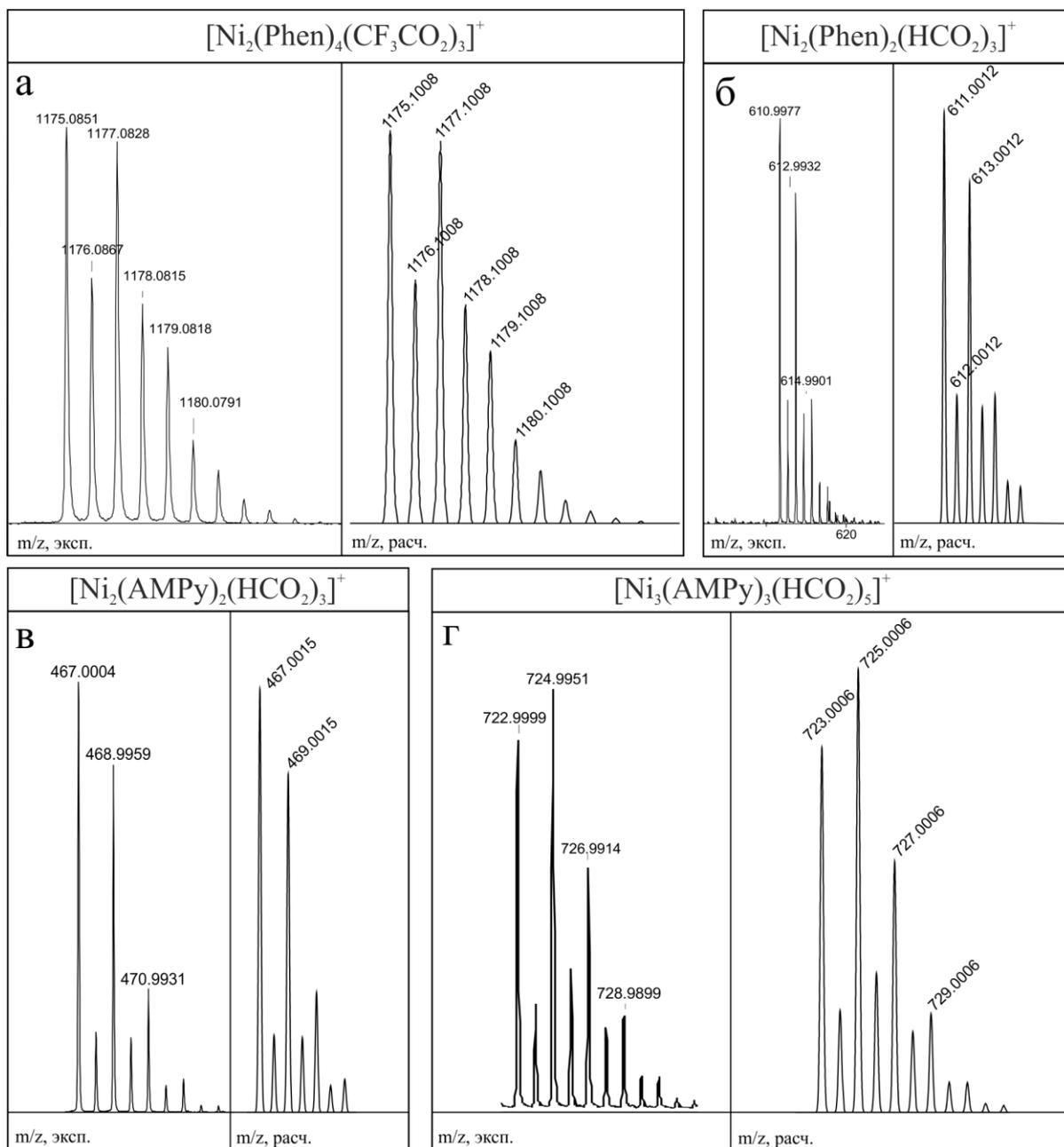
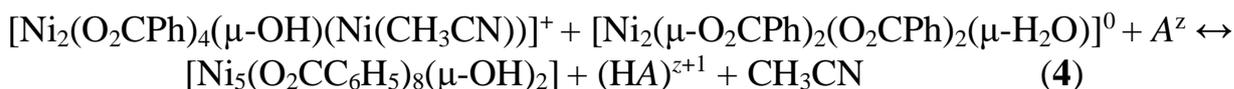
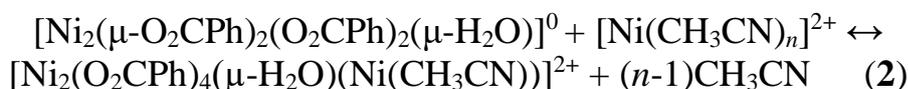


Рисунок 11 – Экспериментально полученные и рассчитанные изотопные распределения карбоксилатмостиковых ассоциатов в масс-спектрах комплексов **I**, **II** и **IV**

Формирование олигоядерных карбоксилатных комплексов никеля(II) с азотсодержащими лигандами: квантовохимическое DFT моделирование. В качестве одного из вероятных путей формирования пентаядерного комплекса **XXVII** рассматривали его как самосборку из биядерных фрагментов $\{\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{L}_n\}$, в которых осуществляется перенос протонов с лигандов $\mu\text{-H}_2\text{O}$ на внешнесферные акцепторы (A). В этом процессе опреде-

ляющую роль играют катионы $[\text{Ni}(\text{Solv})_n]^{2+}$, внедряющиеся во внутреннюю сферу биядерного комплекса и промотирующие перенос протона с молекулы $\mu\text{-H}_2\text{O}$ с образованием более прочной связи $\text{Ni}-(\mu\text{-OH})$. Проведенное моделирование показало, что катион $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_n]^{2+}$, теряя большинство лабильных сольватных лигандов, способен сформировать промежуточное трехъядерное модельное соединение $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN}))]^{2+}$ за счет образующихся связей с атомами кислорода карбоксилатных лигандов. После образования его депротонированной формы $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\mu\text{-HO})(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN}))]^+$ положительный заряд $+1.15e$ практически целиком сосредотачивается на фрагменте $\{\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})\}$. Поэтому он способен и далее притягивать атомы O карбоксилатных лигандов уже другого биядерного полиэдра $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CPh})_4]$ и промотировать перенос его протона с образованием еще одной $\mu\text{-OH}$ -группы. Процессы, приводящие к формированию пентаядерного комплекса, соответствуют реакциям 2-4:



Дополнительную роль в стабилизации пентаядерного комплекса (XXVII) играют пиррольные атомы водорода RuPz -лигандов, связывающие Н-связями атомы O карбоксилатных лигандов соседних би- и трехъядерных фрагментов.

Проведение реакции гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, катализируемой синтезированными комплексами Co^{II} и Ni^{II} . Реакции каталитического гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном с участием полученных соединений XI, XII, XIII, XXII, XXIII были исследованы совместно с кафедрой химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ). Установили, что проведение реакции с использованием комплексов Co^{II} приводит к образованию силиловых эфиров спирта и енола в соотношениях 95/5 и выше. Для комплекса XXII 100 % конверсия достигалась в течение 12 часов при 100 °С. Аналогичные соединения Ni^{II} не проявили каталитической активности и конверсии ацетофенона составили 0 %.

Проведение реакции полимеризации D,L-лактида, катализируемой полученными соединениями Co^{II} и Ni^{II} . Каталитические свойства синтезированных моно- и биядерных комплексов I, IV, VI, VII, XII, XIII, XVII, XIX, XXII определяли в реакции полимеризации с раскрытием цикла D,L-лактида в расплаве мономера и в растворе осушенного толуола с различными соотношениями [лактид]/[катализатор]. Установили, что наиболее высокую активность проявляют биядерные комплексы кобальта XXII и XII, а также моноядерные соединения никеля VI и VII. При проведении реакции полимеризации в растворе среднемолекулярные молярные массы (M_w) образующихся полимеров достигали 15.1 кДа при выходе 81 % и коэффициенте полидисперсно-

сти $D=1.67$ (для **XXII**) и 8.8 кДа с выходом 67 % и $D=1.53$ (для **VI**). В отличие от биядерных комплексов Co^{II} , их никелевые аналоги показали значительно меньшую каталитическую активность: наибольшие выходы полимера (21 % при проведении реакции в расплаве и 11 % в растворе) были достигнуты с применением **XIII**. Образующиеся полимеры характеризуются малыми молярными массами M_w (4200 при реакции в расплаве и 5.7 кДа при полимеризации в растворе), но при этом имеют низкие значения D – 1.13 и 1.09, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Синтезировано и структурно охарактеризовано 25 моно-, би- и олигонуклеарных карбоксилатных комплексов Co^{II} и Ni^{II} с N-донорными лигандами (PyPz, phen, AMPy, bipy, Py, tmeda, DBED, Hdmpz, Im, MeIm).
- 2) Исследованы их строение, физические и химические свойства. Рассмотрены особенности кристаллических упаковок и межмолекулярных взаимодействий методом анализа поверхностей Хиршфельда.
- 3) Подобраны условия «one pot» синтеза биядерных аквамоностиковых карбоксилатов Co^{II} и Ni^{II} : взаимодействие высокорекреакционных карбонатов $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитрильно-водных системах с карбоновыми кислотами и N-донорными лигандами приводит к образованию преимущественно комплексов с остовом $[\text{M}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}_{2-4}]$.
- 3) Установлено, что при проведении «one pot» синтеза в условиях, характерных для получения биядерных аквамоностиковых карбоксилатных комплексов Co^{II} , в случае применения пятичленных азагетероциклических лигандов (Hdmpz, Im, MeIm) происходит формирование моноядерных соединений как с октаэдрической, так и с тетраэдрической геометрией координационного полиэдра.
- 4) На примере комплексов $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{PyPz})_2]$ (**XVI**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{Hdmpz})_4](\text{O}_2\text{CPh}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**XXIV**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{Hdmpz})_4]$ (**XXI**) и $[\text{Ni}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_8(\text{PyPz})_4] \cdot 4.73\text{MeCN}$ (**XXVII**) показано, что на структурный мотив и ядерность образующихся соединений существенное влияние оказывают свойства N-донорных лигандов: дентатность и способность образовывать межлигандные H-связи, а также используемый растворитель, в значительной мере влияющий на структуру первоначально образующихся интермедиатов.
- 5) Предложена модель формирования пентаядерных соединений с остовом $[\text{Ni}_5(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_8\text{L}_4]$ из биядерных комплексов $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_n]$, в которой ведущая роль отводится входящим сольватированным катионам $[\text{Ni}(\text{Solv})_n]^{2+}$, промотирующим перенос протонов молекул $\mu\text{-H}_2\text{O}$ на внешнесферные акцепторы.
- 6) Установлена каталитическая активность комплексов $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{tmeda})_2]$ в реакциях гидросилилирования карбонильных соединений. В случае полимеризации с раскрытием цикла лактида подтверждена каталитическая активность как моно- и биядерных карбоксилатных комплексов Ni^{II} , так и биядерных комплексов Co^{II} .

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

Статьи

- 1) Никифоров, А.А. Синтез и структурное исследование октаэдрических комплексов никеля(II) $Ni(N\cap N)_xL_2$ с азотсодержащими и карбоксилатными лигандами / А.А. Никифоров, А.В. Еремин, В.В. Гуржий, А.Д. Мишарев, Н.Л. Медведский, А.И. Поняев, А.Н. Беляев // Координационная химия. – 2017. – Т. 43, №. 5. – С. 259–267.
- 2) Панина, Н.С. Квантовохимическое DFT-исследование двух типов устойчивых структур высокоспиновых биядерных карбоксилатных комплексов Ni(II) / Н.С. Панина, А.В. Еремин, Л.С. Герасимова, А.А. Никифоров, А.Н. Беляев // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, Вып. 9. – С. 1417–1421.
- 3) Nikiforov, A.A. Crystal structures of two dimeric nickel diphenylacetate complexes / A.A. Nikiforov, D.O. Blinou, E.N. Dubrov, N.S. Panina, A.I. Ponyaev, V.V. Gurzhiy, A.V. Eremin, A.I. Fischer // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2019. – V. E75. – № 11. – P. 1768–1773.
- 4) Панина, Н.С. Формирование олигодерных карбоксилатных комплексов никеля(II) с азотсодержащими лигандами. Квантово-химическое моделирование / Н.С. Панина, А.А. Никифоров, Д.О. Блинов, Е.Н. Дубров, А.И. Поняев, А.В. Еремин, А.Н. Беляев // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89. – № 11. – С. 1755–1765.
- 5) Блинов, Д.О. Синтез, структурное и масс-спектрометрическое исследование комплексов $[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2L_{2-4}((CH_3)_2CHCO_2)_2]$ / Д.О. Блинов, А.А. Никифоров, В.В. Гуржий, А.Е. Минкович, М.Ю. Максимов, Н.С. Панина, А.Н. Беляев, А.В. Еремин // Координационная химия. – 2020. – Т. 46. – №2. – С. 73-80.

Тезисы докладов

- 6) Никифоров, А.А. Особенности формирования кристаллической и электронной структуры комплекса никеля(II) $[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-CF_3COO)_2(tmeda)_2(CF_3COO)_2]$ / А.А. Никифоров, Д.О. Блинов, Н.С. Панина, А.В. Еремин, А.Н. Беляев // Сборник статей ИГХТУ. – Иваново, 2017. – С. 35-37.
- 7) Stepanova, M.A. Nickel(II) complexes as initiators in the ring-opening polymerization of D,L-lactide / M.A. Stepanova, A.A. Nikiforov, D.O. Blinou, I.V. Averianov, V.A. Korzhikov-Vlakh, A.V. Eremin, T.B. Tennikova // Baltic Polymer Symposium 2017: Book of abstracts. – Tallinn, 2017. – P. 134.
- 8) Nikiforov, A.A. The new nickel(II) carboxylate complexes as potential catalysts in synthesis of biocompatible polyesters / A.A. Nikiforov, D.O. Blinou, A.D. Stepanova, M.A. Stepanova, A.V. Eremin, A.N. Belyaev // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry: Book of abstracts). – Nizhny Novgorod, 2017. – P. 105.
- 9) Nikiforov, A.A. DFT investigation of structure features of binuclear nickel(II) carboxylate $[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-CF_3COO)_2(tmeda)_2(CF_3COO)_2]$ / A.A. Nikiforov, D.O.

Blinou, N.S. Panina, A.V. Eremin, A.N. Belyaev // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry: Book of abstracts). – Nizhny Novgorod, 2017. – P. 203.

10) Никифоров, А.А. Синтез и структура новых биядерных аквамоностиковых карбоксилатов никеля(II) $Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CR)_2(N\cap N)_2(RCO_2)_2$ / А.А. Никифоров, Д.О. Блинов, А.Д. Степанова, Е.Н. Дубров, Т.С. Рузманова, А.В. Еремин, А.Н. Беляев // XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова: тезисы докладов. – Екатеринбург, 2018. – С. 230.

11) Никифоров, А.А. Особенности кристаллической и электронной структуры комплекса никеля(II) $[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-CF_3COO)_2(tmeda)_2(CF_3COO)_2]$ / А.А. Никифоров, Д.О. Блинов, Н.С. Панина, А.В. Еремин, А.Н. Беляев // VIII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»: тезисы докладов. – Иваново, 2017. – С. 364.

12) Nikiforov, A.A. Novel di- and pentanuclear Ni^{II} carboxylate complexes containing pyrazole-based ligand / A.A. Nikiforov, A.D. Stepanova, E.D. Dubrov, D.O. Blinou [et al.] // Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 17-21 сентября 2018) [Электронный ресурс].

13) Блинов, Д.О. Квантовохимическое моделирование формирования биядерных карбоксилатных комплексов никеля(II) с терминальными азотсодержащими лигандами / Д.О. Блинов, А.А. Никифоров, А.В. Еремин, Н.С. Панина, А.Н. Беляев // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул: тезисы докладов. – Иваново, 2018. – С. 51.

14) Блинов, Д.О. Исследование влияния растворителей на формирование биядерных бензоатов никеля(II) / Д.О. Блинов, А.А. Никифоров // Химия: 56-я Международная научная студенческая конференция Новосиб. гос. унт.: тезисы докладов. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 71.

15) Блинов, Д.О. Синтез и структура аналогов активного центра фермента уреазы / Д.О. Блинов, А.А. Никифоров, Е.Н. Дубров // Химия: 56-я Международная научная студенческая конференция Новосиб. гос. унт.: тезисы докладов. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 70.

16) Никифоров, А.А. Синтез и особенности формирования металлоостова би- и пентадерных карбоксилатных комплексов никеля(II) с производными пиразола / А.А. Никифоров, Д.О. Блинов, Е.Н. Дубров, В.В. Гуржий, А.В. Еремин, Н.С. Панина, А.Н. Беляев // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов. – Москва, 2019. – С. 285-287.

17) Блинов, Д.О. Синтез, структура и каталитическая активность биядерных аквамоностиковых карбоксилатов кобальта(II) в реакциях гидросилилирования / Д.О. Блинов, А.А. Никифоров, Е.Н. Дубров, Н.С. Панина, А.И. Поняев, В.В. Гуржий, А.В. Еремин // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов. – Москва, 2019. – С. 145-147.