

ОТЗЫВ

официального оппонента Куропатова Вячеслава Александровича
доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории
металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института
металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук
на диссертацию Сеницы Дмитрия Константиновича
«Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных
металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез,
строение и редокс-превращения», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая
химия (химические науки)

Современная химия в последнее время наиболее интенсивно развивается на стыке со смежными отраслями знания. Так, взаимодействие с биологами и представителями медицинской науки рождает широкий спектр биологически активных соединений и фармацевтических препаратов, позволяющих излечивать не только ранее фатальные заболевания, но и вносить функциональные изменения в геном живых организмов. Другое важное направление развивается на стыке химии с физикой и информатикой, в результате этого взаимодействия рождаются новые технологии, в том числе основанные на принципах квантовой механики, функциональные материалы, а также появляются устройства и логические элементы на молекулярном уровне.

Металлокомплексы с редокс-активными лигандами обоснованно рассматриваются в качестве потенциальных ключевых элементов в химии материалов и молекулярных устройств. Хорошо известно, что сочетание редокс-активного лиганда на базе о-хинона с непереходным элементом позволяет реализовать каталитический функционал, достижимый в координационной сфере переходного металла. Бистабильность металлокомплексов с редокс-активными металлами, в основе которой лежит внутримолекулярный перенос электрона с изменением валентного состояния металла и лиганда, является причиной обнаруженного в начале 80-х годов XX века обратимого изгиба кристалла комплекса родия под действием электромагнитного излучения, и позднее открытого эффекта спин-кроссовера на ядрах кобальта и железа. Имеются примеры контролируемого редокс-состоянием лиганда молекулярного магнетизма, нелинейно-оптических и фотоэлектрических свойств, а также люминесценции.

Даже при таком высоком и активном внимании научного сообщества к

химии металлокомплексов с редокс-активными лигандами, в этой области остаётся ещё немало тёмных пятен, открывающих свободу для полёта фантазии пытливого исследователя. Одним из таких возможных направлений является химия редокс-активных лигандов с *f*-элементами: с одной стороны, по сравнению с производными переходных и непроводных металлов ранее получено и охарактеризовано относительно небольшое количество таких соединений, с другой стороны, комплексы лантаноидов имеют явные перспективы с точки зрения создания на их основе магнетоактивных производных, люминесцентных и нелинейно-оптических систем, функциональных компонентов сенсоров.

Принимая во внимание изложенные факты, тему диссертации, представленной к защите Д. К. Синецей, следует признать актуальной.

Диссертационная работа Д. К. Синецы написана по традиционному плану, она изложена на 147 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы (155 наименований). Диссертация включает 4 таблицы, 54 схемы, 39 рисунков 2 приложения.

Во *введении* автор приводит исчерпывающие формулировки обоснования актуальности темы, целей, основных задач и практической значимости диссертационной работы. Имеются необходимые данные о научной новизне и методах исследований.

В *главе I* (литературный обзор) диссертант убедительно, грамотно и подробно приводит и анализирует данные литературных источников об известных комплексах лантаноидов с редокс-активными лигандами, анализирует способы синтеза, особенности состава и строения. На примере о-бензохинонов, о-иминохинонов и о-дииминов рассматриваются основы химии хелатных редокс-активных лигандов.

В *главе II* (экспериментальная часть) Д. К. Синеца тщательно, обстоятельно и скрупулёзно излагает основные свойства исходных веществ и особенности проведения экспериментов, детали, касающиеся особенностей выделения и характеристики полученных лигандов и комплексов с использованием магнеторезонансных, ИК-спектроскопических методов, а также рентгеноструктурного и элементного анализа.

Глава III условно может быть подразделена на четыре части: в первой части автор описывает подробности получения и свойства комплексов самария, европия и иттербия с 9,10-фенантренхиноном. Оценено влияние соотношения реагентов, растворителя и других условий проведения реакции

на состав и строение координационной сферы получаемых металлокомплексов. Во второй части анализируются данные, относящиеся к синтезу и окислительно-восстановительным свойствам комплексов диспрозия и гольмия с о-иминобензохиноновым лигандом, находящимся в различных редокс-формах. Приводятся рассуждения о механизмах реализации изменения редокс-состояний лиганда в составе комплекса. В реакциях с молекулярной серой выделены продукты, выделены и охарактеризованы продукты, вносящие некоторую ясность в механизмы окисления комплексов с о-иминохиноновыми лигандами. Особенности реакций и строение комплексов самария, иттербия и диспрозия с 9,10-фенантрендииминовым лигандом рассматриваются в третьей части обсуждения результатов. Заключительная часть обсуждения результатов посвящена рассмотрению процессов, в результате которых образуются полиядерные комплексы щёлочноземельных металлов с 3,6-ди-трет-бутил-хиноновым лигандом в семихиновой и катехолатной формах, влиянию природы иона металла и свойств среды на нуклеарность и строение координационной сферы получаемых производных.

Следует отметить, что диссертационная работа грамотно спланирована концептуально и идеологически, и выполнена на очень высоком теоретическом, экспериментальном и техническом уровне, диссертант в процессе проведения практической работы обнаружил всестороннее и глубокое понимание сущности проблемы и применил систематический подход к её решению.

Подводя итоги анализа диссертационной работы, можно выделить её основные результаты:

- Расширена область знания о химии комплексов щёлочноземельных металлов и лантаноидов с редокс-активными лигандами. Разработаны методы синтеза, исследованы процессы взаимодействия с окислителями (S_8 , P_4). Полученные комплексы исследованы методами РСА, элементного анализа и ИК-спектроскопии, для некоторых изучены магнитные, а также окислительно-восстановительные свойства с помощью ЦВА.
- Продемонстрировано, что катехолаты щёлочноземельных металлов склонны к образованию полиядерных соединений, при этом катехолатные лиганды становятся мостиковыми и соединяют до трех атомов металла. Нуклеарность может зависеть от наличия координирующего растворителя и ионного радиуса металла.
- Показано многообразие структур комплексов самария, европия и иттербия с 9,10-фенантренхиноном. Строение координационного узла и геометрия в таких комплексах зависят от пространственного окружения хинонового лиганда.

- Продemonстрирована возможность последовательного восстановления комплексов Dy, Ho, содержащих нейтральный иминоквиноновый лиганд, на 2, 3, 4 электрона с сохранением этих лигандов в координационной сфере. Показано, что комплексы амидофенолятов могут быть восстановителями по отношению к элементарным халькогенам.
- Впервые определены молекулярные структуры комплексов щелочных металлов с 9,10-фенантредииминовым лигандом в анион-радикальном и дианионном состояниях.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для создания люминесцентных материалов и фотовольтаических устройств, магнетоактивных материалов, каталитических и сенсорных систем. Безусловно, работа заинтересует и химиков-синтетиков, работающих в области исследования координационных соединений.

Следует также отметить достаточно логичное и последовательное изложение диссертационной работы. Особое внимание хочется обратить на грамотное как с литературной точки зрения, так и в смысле научной терминологии представление материалов диссертации.

По работе у оппонента есть следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Оппоненту не совсем понятна причина использования в тексте диссертации наименования «4,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон» взамен общепринятого и наиболее часто встречающегося в литературных источниках названия «3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинон» для обозначения 3,5-ди-трет-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-диона. При этом следует отметить, что вариант с 3,5-нумерацией трет-бутильных заместителей тоже можно найти в тексте диссертации, например, на страницах 24 и 25, что вносит некоторую путаницу.
2. Возможно, обменную реакцию, изображённую на схеме 8, следовало бы привести и обсудить в пункте 1.3.2, посвящённом свойствам комплексов с 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохиноном, а не в пункте 1.3.3, где говорится о 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноне.
3. В диссертации отсутствует единый подход к обозначению зарядового распределения между металлом и редокс-активным лигандом. Например, на схеме 5 формально нарушается закон сохранения заряда при сравнении правой и левой частей уравнения. На одной схеме

может присутствовать обозначение анион-радикальной формы лиганда как заряженной(-.), а дианионной – без заряда (схема 31). В ряде случаев анион-радикальная форма лиганда отмечена только отрицательным зарядом(-), без обозначения неспаренного электрона (схема 15).

4. На странице 68 присутствует следующий текст: «Реакция $\text{Sm}^{\text{II}}\text{Cr}^*_2(\text{thf})_2$ с phenQ (мольное соотношение 1:1) в толуоле протекает медленно при низких температурах сразу после плавления растворителя (около -50°C)». В справочниках для толуола температура плавления приводится как -95°C .
5. На стр. 72 обсуждается один из вариантов возникновения в реакционной смеси продукта **4** (схема 40): «Можно предположить и другой маршрут образования **4**, при взаимодействии **3** и $\{\text{Sm}^{\text{III}}\text{Cr}^*(\text{phenCat})\}$ с высвобождением одного Cr^* и восстановлением phenSQ^- до phenCat^{2-} , но в этом случае Cr^* должен уходить от одного из металлоцентров Sm в **3**, а phenSQ^- у другого атома Sm восстанавливается». Оппоненту не ясно о каком phenSQ^- идет речь: редокс-форма диоксоленовых лигандов в этой реакции меняться не должна, а высвобождение Cr^* компенсируется изменением степени окисления одного из атомов самария.
6. На стр. 72 упоминается «комплекс **4** в виде больших блоков и изомерный ему комплекс с лигандами, расположенными в одной плоскости, в виде зеленых пластинок.» Есть ли данные РСА, подтверждающие строение изомерного комплекса?
7. Для катехолатных комплексов сурьмы с кислородом, описанных в работах Г. А. Абакумова и А. И. Поддельского, характерна обратимость присоединения кислорода. Исследовалась ли авторами вероятная обратимость присоединения серы в комплексах **13** и **14**, а также возможность направленного переноса этой серы на другие субстраты?
8. Оппоненту не понятен смысл утверждения на стр. 118: «Несмотря на заметно больший ионный радиус Sr^{2+} по сравнению с Ca^{2+} (1.00 и 1.18 Å для КЧ 6, соответственно), строение комплексов **23** и **22** идентично. Однако, катехолат стронция кристаллизуется с двумя молекулами ТГФ, поэтому соответствующие соединения не являются изоструктурными.» Оба комплекса **22** и **23** имеют по две молекулы ТГФ на один ион металла.
9. Несмотря на корректную и орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток, или стилистически неудачных выражений: а) на стр. 97 в предложении «ИК–спектроскопия является удобным инструментом изучения того, в какой форме находится **иминохиноновый** лиганд, поскольку при изменении зарядового состояния меняется длина и энергия связей в сопряжённой системе

фенантренхинонового цикла, и особенно связей в донорном фрагменте ОССО, что отражается на положении полос.» вместо слова «иминохиноновый» должно быть написано «хиноновый»; б) Для ряда гетеролептических комплексов было обнаружено несколько вариантов обозначений: смешаннолигандные, смешанно-лигандные и смешанолигандные; в) к коллективу авторов статьи, обозначенной ссылкой 108 и вышедшей в 2008 году, добавлены Razuvaev, G. A. и Li, R.; г) некоторые орфографические ошибки и опечатки, обнаруженные в тексте: «ассиметричный», «запаяных», «монодентантно»

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и данных, имеющих в литературе. Автореферат диссертации, опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 3 рецензируемых статьях в изданиях из списка ВАК, а также представлены в материалах 14 Российских и международных конференций.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы неорганической химии, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработаны методы синтеза комплексов щёлочноземельных металлов и лантаноидов с редокс-активными лигандами, исследованы их строение и физико-химические свойства. Перечисленные соединения имеют потенциальное применение для создания люминесцентных материалов и фотовольтаических устройств, магнетоактивных материалов, каталитических и сенсорных систем.

Выполненное Д. К. Синецей исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) по формуле и областям исследования (п.п. 1, 2, 5, 6, 7).

Считаю, что диссертация Д. К. Синецы «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щёлочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–11, 13, 14), а её автор, Синеца Дмитрий Константинович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия,
02.00.08 - Химия элементоорганических соединений)
ведущий научный сотрудник лаборатории
металлокомплексов с редокс-активными лигандами
Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук

Куропатов Вячеслав Александрович

603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук (ИМХ РАН),
Электронная почта: viach@iomc.ras.ru
Тел: +7 831 462-7709

Подпись В. А. Куропатова заверяю.

Учёный секретарь ИМХ РАН,

К.Х.Н.



К.Г. Шальнова

21 марта 2024 г.