

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Синицы Дмитрия Константиновича «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных *o*-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Одна из актуальных задач координационной химии состоит в разработке синтеза и изучения свойств комплексов металлов, обладающих ценными магнитными, оптическими, каталитическими и биологическими свойствами. В связи с этим, соединения элементов с *o*-семихиноновыми и катехолатными лигандами являются одними из наиболее интересных объектов в современной химии. Они обладают уникальными свойствами, заключающимися во внутримолекулярном обратимом переносе электрона металл-лиганд, индуцируемым трансформацией координационной сферы, а также явлении редокс-изомерии и связанным с этим фото/термомеханическим эффектом. Способность этих лигандов обратимо менять степень окисления, находясь в координационной сфере металла приводит к протеканию внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций не только с участием атома комплексообразователя, но и органического субстрата, координирующегося на нем. Эти свойства определяют данный класс соединений как один из наиболее перспективных в создании новых материалов для молекулярной электроники. Введение различных заместителей в молекулу позволяет не только повышать устойчивость, но и направленно изменять окислительно-восстановительные свойства системы. Поэтому синтез и исследование таких соединений являются несомненно актуальными.

Несмотря на многолетние исследования соединений с производными *o*-бензохинонов, примеры с *s*- и *f*-элементами до сих пор немногочисленны. Это обусловлено трудностями их синтеза, связанными с очень высокой чувствительностью к следам воды и относительно малой устойчивостью в растворах из-за большей степени диссоциации в сравнении с комплексами *d*-элементов. По этой причине работа Синицы Д. К. представляет значительную ценность в области химии редкоземельных элементов и гетероспиновых соединений с редокс-активными лигандами. То, что автору удалось выделить и охарактеризовать различными методами более 30-ти новых соединений говорит о высоком синтетическом мастерстве соискателя.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная



новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы.

В литературном обзоре приведены данные об известных комплексах лантаноидов с лигандами на основе производных *o*-бензохинонов разного состава и строения. Большая часть этого раздела посвящена соединениям с лигандами *o*-иминохинонового типа. К сожалению автор слишком много внимания уделил соединениям хоть и являющимся координационными аналогами *o*-иминохинонов, но относящимся к совершенно другому классу и не имеющим отношения к теме работы. При этом, в подразделе 1.3.3., посвященном соединениям с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном не рассмотрена основная часть известных комплексов. Так, из имеющихся в Кембриджской базе (данные на декабрь 2023) 42 структурно охарактеризованных соединений приведена только одна структура, полученная коллективом лаборатории, в которой состоит автор.

В экспериментальной части обсуждаются синтез и данные по исследованию новых соединений, полученных автором. Они охарактеризованы различными физико-химическими методами: ЯМР-, ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, электрохимическими и магнитными исследованиями, выполнен элементный анализ. Приведенные данные надежны и представляют несомненную ценность для исследователей, работающих в данной области. Разработаны эффективные методики синтеза новых комплексов. Несомненным достоинством работы является подробное обсуждение влияния синтетических условий на образующиеся фазы. Среди наиболее интересных результатов можно отметить реакцию бис-амидофенолятных комплексов с серой и комплекса **20** с белым фосфором.

В ходе чтения диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Термин «диоксоленовый цикл», употребляющийся неоднократно в работе, хотя и встречается в литературе при обсуждении *o*-хиноновых комплексов, является некорректным, т.к. относится не к производным оксолена, а к хелатным циклам комплексов. Тем более странной выглядит фраза во введении «...заместителями в диоксоленовом C<sub>6</sub> цикле...».
2. В диссертации неоднократно производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона называются 4,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинонами, что неверно с точки зрения правил



номенклатуры. По какой причине автор употребляет такое название совершенно непонятно.

3. На стр. 9, где речь идет о комплексах лантаноидов с редокс-активными *o*-хиноновыми лигандами приводится ссылка 26, где описывается только соединение магния.

4. В приведенном элементном анализе соединения  $[K_2(\text{dippPDA})(\text{thf})_3]$  (стр. 63) данные не соответствуют формуле (по углероду расхождение 7%). То же относится к элементным анализам соединений 22, 23, 26. Автор объясняет это быстрой потерей сольватных молекул – в таком случае теоретические данные необходимо было привести для частично или полностью десольватированных фаз, иначе такие данные анализа не имеют смысла.

5. На стр. 86 автор предполагает, что «реакция протекает вследствие межмолекулярного переноса электрона, а не перераспределения лигандов». На основании чего такое предположение?

6. В разделе 3.2.7, где обсуждаются магнитные свойства нескольких комплексов «взаимодействия между магнитными моментами металлоцентра и лигандов не обнаружено». Из чего это следует? Необходимые расчеты не приводятся.

7. При обсуждении строения и свойств соединений щелочноземельных металлов было бы уместным сравнить полученные данные с описанными в литературе соединениями щелочных металлов, которые имеют очень похожее строение и свойства. Выявленные отличия несомненно украсили бы данный раздел.

8. На рисунке 4 в автореферате приведенная структура соединения 22 не верна – она соответствует соединению 26.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Выполненное Синецей Дмитрием Константиновичем исследование является заметным вкладом в химию редкоземельных элементов и соединений с редокс-активными анионами, основные результаты опубликованы в зарубежных



рецензируемых изданиях. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений и свидетельствуют о достаточной профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертационная работа «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных *o*-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Сеница Дмитрий Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории многоспиновых  
координационных соединений  
ФГБУН Института  
«Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН

  
Фокин Сергей Викторович  


22.03.2024

630090, г. Новосибирск,  
ул. Институтская 3а;  
Тел.: +7(383)330-81-14  
e-mail: fokin@tomo.nsc.ru

Подпись Фокина С.В. заверяю  
Ученый секретарь ФГБУН Института  
«Международный томографический центр»  
СО РАН  
в.н.с., д.х.н.





Г.В. Романенко