

УТВЕРЖДАЮ

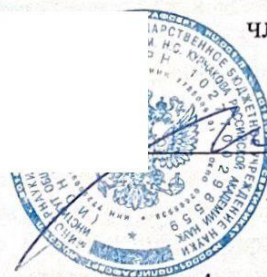
Директор

ФГБУН «Институт общей

и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН»

чл.-корр. РАН



В.К. Иванов

«13» марта 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» на диссертационную работу Сеницы 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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Сеницы Дмитрия Константиновича посвящена синтезу комплексов лантаноидов и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с редокс-активными лигандами, выделению продуктов в кристаллическом виде, определению их строения, изучению магнитных свойств и электрохимического поведения в растворе. Несмотря на большое количество работ по синтезу и исследованию свойств комплексов *o*-бензохиноновых лигандов, их соединения с лантаноидами до начала данной работы не были тщательно изучены. Исследование Сеницы Д.К. значительно дополняет область знаний о химии комплексов щелочноземельных металлов и лантаноидов с редокс-активными лигандами. Автором было установлено, что восстановление 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона избытком ЩЗМ приводит к образованию катехолатных комплексов, числом атомов металла-комплексобразователя в которых можно управлять с помощью координации и декоординации ТГФ. Сеница Д.К. показал, что восстановление 9,10-фенантренхинона лантаноидами (Sm, Eu, Yb) приводит к образованию полиядерных катехолатных комплексов. Было также показано, что комплексы диспрозия и гольмия с дианионными лигандами $\text{dip}^{\text{P}}\text{AP}^{2-}$ могут быть восстановителями по отношению к элементарной сере S_8 , были предложены возможные механизмы взаимодействия. Автор установил, что комплекс $[\text{Yb}(\text{dip}^{\text{P}}\text{PDA})(\text{thf})_3]$ реагирует с белым фосфором с образованием соединения $[\text{Yb}_3(\text{dip}^{\text{P}}\text{PDA})_3(\text{thf})_3\text{P}_7]$, где фосфор образует анион P_7^{3-} . В результате проделанной работы автором внесён большой вклад в развитие координационной химии лантаноидов и ЩЗМ с редокс-активными лигандами *o*-бензохинонового, *o*-хинониминового

ряда, 9,10-фенантренхинона и замещенного 9,10-фенантредиимина. В связи с этим актуальность настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в синтезе и изучении строения комплексов лантаноидов и ЦЗМ с редокс-активными лигандами *o*-бензохинонового, *o*-хинониминового ряда, а также 9,10-фенантренхинона и замещенного 9,10-фенантредиимина. Особого внимания заслуживает возможность управлять ядерностью комплексов щелочно-земельных металлов присутствием ТГФ. Также автор выявил, что комплексы иттербия с редокс-активными лигандами могут выступать восстановителями по отношению к элементарной сере и белому фосфору – Синица Д.К. выделил продукты этих реакций и предложил возможный механизм протекания процесса восстановления серы.

Практическая значимость

Результаты, достигнутые Синицей Д.К., представляют прежде всего большой фундаментальный интерес. При этом очень важным является выявленная реакционная способность некоторых комплексов по отношению к элементарной сере S_8 и белому фосфору, что при дальнейшем развитии темы может внести вклад в применение соединений лантаноидов с редокс-активными лигандами в катализе и в (металло)органическом синтезе. Результаты, достигнутые автором, полезны при развитии дальнейших исследований в области редокс-активных систем и катализа.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 54 схемы, 4 таблицы, 39 рисунков и 2 приложения, список литературы включает 155 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, производит выбор объектов и методов исследования, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, структуре диссертации и источниках финансирования.

В литературном обзоре обобщены и систематизированы известные на момент написания диссертации данные по комплексам лантаноидов и ЦЗМ с редокс-активными лигандами, обсуждаются методика их синтеза, строение, а также возможные практические применения полученных ранее соединений.

В экспериментальной части диссертационной работы приводятся общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы, даётся вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе. Методики проведения всех экспериментов по синтезу комплексов описаны достаточно подробно. Возможность воспроизведения большинства синтетических экспериментов по этим методикам не вызывает сомнений. Чистота соединений подтверждена методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР.

В главе результаты и обсуждение проанализированы и представлены данные, полученные автором в ходе проведённых исследований. Глава разделена на 4 секции по объектам исследования. В секции 3.1 автор изучает комплексы лантаноидов с

фенаentrenхиновым лигандом, в 3.2 комплексы с хинониминами, в 3.3 комплексы лантаноидов с замещенным 9,10-фенаentrenдииминным лигандом, в 3.4 – катехолатные комплексы кальция, стронция и бария с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном. В каждой из секций представлены общие методики синтеза работы, информация о молекулярной и кристаллической структуре полученных новых веществ, а также проведено обсуждение механизмов некоторых реакций.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Синицы Д.К. не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза комплексов, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и комментарии:

1. На с. 23 автореферата указана формула комплексов **22** и **23** - $[M(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_2]_3$ ($M = \text{Ca}$ (**22**), Sr (**23**)). Исходя из этой формулы в одной молекуле комплекса должно быть три катехолатных лиганда и шесть молекул ТГФ, тогда как в структуре комплекса **22**, приведённой на с. 20 автореферата (рис. 4), присутствует четыре катехолатных/семихинолатных лиганда и четыре молекулы ТГФ. В то же время, далее по тексту на с. 20 автореферата встречается формула $[\text{Ca}_3(3,6\text{-dbCat})_2(3,6\text{-dbSQ})_2(\text{thf})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**26**), верно отражающая состав комплекса **22**, структура которого изображена на рис. 4. В тексте диссертации комплексу **22** соответствует формула $[\text{Ca}(3,6\text{-dbCat})(\text{thf})_2]_3$, а **26** - $[\text{Ca}_3(3,6\text{-dbCat})_2(3,6\text{-dbSQ})_2(\text{thf})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$, при этом автор, анализируя строение **26**, ссылается на отсутствующий рисунок 43 в тексте диссертации (очевидно, это рисунок 39). Таким образом, на каком-то этапе возникла путаница в нумерации формул комплексов либо их структур на рисунках, что привело к несоответствию данных, приведённых в тексте автореферата и диссертации.
2. В некоторых фрагментах текста диссертационной работы наблюдаются существенные отклонения от общепринятого в науке стиля изложения материала, например:
 - «комплексы с неординарными свойствами»
 - «попытки вырастить достаточно хорошие кристаллы провалились»
 - «получен достаточно интересный комплекс»
 - «точно объяснить его образование нельзя»
 - «с чем хорошо справляется DAD»
 - «электрон ... берётся именно с металлоцентра»
 - «наблюдается что-то среднее»
 - «оказывается двухзаряженным»
 - «в координационной сфере вокруг металлоцентров Sm не осталось больше места»
 - «лиганд не может разместиться в довольно узкое пространство»
 - «два атома...отдалены ... от центрального атома, все еще допуская связывание с ним».
 - «лиганд S_5^{2-} зажат ... и обернут..»

«выделен достаточно примечательный комплекс».

3. Замечены опечатки: «зависит как как от», «изучены обльше других», «синтезу комплексов», «двухядерный», «трехядерный», «при повешении температуры», «реакционной сосуда».
4. В диссертации неверно использованы некоторые термины магнетохимии, например подпись к рис. 8 на с. 44 диссертации сформулирована следующим образом: "Частотная зависимость внефазной восприимчивости, χ'' , полученная в нулевом поле постоянного тока для $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Dy}(\text{dippDAD})_2]$. Вставка: температурная зависимость времени релаксации комплекса диспрозия с использованием данных по восприимчивости переменного тока при 0 Oe (1.8-22 K) и 3500 Oe (5.9-23 K)". Правильнее сформулировать так: "Частотная зависимость мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле для $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Dy}(\text{dipp-DAD})_2]$. Вставка: зависимость времени релаксации комплекса диспрозия от обратной температуры в нулевом внешнем магнитном поле и при $H_{\text{DC}} = 3500 \text{ Э}$ ".
5. На с. 49 при описании реакционной способности dpp-BIAN с комплексом европия автор ссылается на схему 35, на которой отсутствует бислигандный продукт реакции.
6. На с. 58 для комплекса 8Dy данные элементного анализа по C и H превышают 100% - вероятно, точка поставлена не в том месте у доли водорода. Элементный анализа для комплексов 22 (с. 66), 23 и 26 (с. 67) не сходится.
7. При проведении реакций восстановления комплексов в одних случаях автор использует KCs_8 , тогда как в других – металлический калий. Какие преимущества у более дорого KCs_8 ?
8. На рис. 19 и далее отсутствует единообразие в выборе цвета атомов кислорода.
9. На с. 105 автор пишет: «Однако получить аналитически чистую фазу не удалось». Какими методами оценивали степень чистоты фазы? Применялся ли в ходе выполнения работы метод рентгенофазового анализа?

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Синицы Д.К. является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Международном томографическом центре СО РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Южном федеральном университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. Неорганическая химия: п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений».

