

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ СИНИЦЫ ДМИТРИЯ КОНСТАНТИНОВИЧА НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 10 апреля 2024 года № 7

О присуждении Синице Дмитрию Константиновичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 08.02.2024 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Синица Дмитрий Константинович, 13 мая 1996 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по июль 2023 г. Синица Дмитрий Константинович обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель — кандидат химических наук Пушкаревский Николай Анатольевич, старший научный сотрудник Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Куропатов Вячеслав Александрович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ведущий научный сотрудник Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами;

Фокин Сергей Викторович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр»

Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Российской академии наук, г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором химических наук, чл.-к. РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, подготовленном Ямбулатовым Дмитрием Сергеевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, указала, что диссертационная работа Д.К. Синицы на тему «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Синица Дмитрий Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании ученого совета ИОНХ РАН (протокол № 3 от 06 марта 2024 г.).

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе 17 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 статьи. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 51 стр. (6.4 печ. л.), личный вклад автора – 4.5 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Sinitsa D.K.**, Sukhikh T.S., Petrov P.A., Nadoliny V.A., Konchenko S.N., and Pushkarevsky N.A. Structural Diversity of Calcium, Strontium, and Barium Complexes with Reduced Forms of the 3,6-Di-tert-butyl-o-benzoquinone Ligand // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – N. 39-40. – P. 4373–4383.

2. **Sinitsa D.K.**, Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. Synthesis, structures, and one- or two-electron reduction reactivity of mononuclear lanthanide (Ho, Dy) complexes with

sterically hindered o-iminobenzoquinone ligands // Polyhedron – 2021. – V. 195. – 114967. (12 стр.)

3. **Sinitza D.K.**, Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. Structural Variety, Isomerism, and Interconversions of Polynuclear Samarium Complexes with Reduced 9,10-Phenanthrenequinone Ligand // Organometallics – 2024. – V. 43. – N. 2. – P. 94–107.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **пять** отзывов. Все отзывы положительные, четыре содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Тимошкина Алексея Юрьевича**, к.х.н., доцента, профессора с возложением исполнения обязанностей заведующего Кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Отзыв содержит замечание: «На стр. 13 автореферата автор обсуждает состояние европия в комплексе 7 на основании окраски соединения и структурных характеристик комплекса, однако четкого вывода о степени окисления европия в 7 в автореферате не сформулировано. Почему для выяснения электронного состояния европия (и других лантаноидов) не были использованы дополнительные физико-химические методы исследования, например, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия?»

2. **Казакова Геннадия Геннадьевича**, к.х.н., научного сотрудника Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород. Отзыв содержит замечание: «В схеме 4 на стр. 14 при изображении иминобензосемихинолятного лиганда используется делокализованный отрицательный заряд, что подразумевает обозначение противокатиона либо заряд у комплекса. Не будет ли правильное указывать делокализацию неспаренного электрона?».

3. **Лукиной Дарьи Алексеевны**, к.х.н., научного сотрудника Лаборатории лиганд-промотируемых реакций ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород. Отзыв содержит замечание: «Несмотря на заявленное исследование магнитных свойств полученных соединений в цели диссертационной работы, задачах и положениях, выносимых на защиту, в текст автореферата и выводы работы эти данные не были включены».

4. **Ройтерштейна Дмитрия Михайловича**, к.х.н., доцента, старшего научного сотрудника ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва. Отзыв содержит замечание: «Следовало бы представить более подробно схемы описываемых реакций и данные РСА, в тексте реферата упоминается ряд соединений, для которых выполнен рентгеноструктурный анализ, однако даже рисунки, показывающие строение комплексов приведены лишь для нескольких немногочисленных примеров».

5. **Трифорова Александра Анатольевича**, чл.-к. РАН, д.х.н., директора ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва и **Киселя Александра Андреевича**, к.х.н., научного сотрудника Лаборатории π -комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН. Отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Синицы Дмитрия Константиновича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области синтеза и характеристики металлорганических соединений различного строения. Выбор в качестве официального оппонента д.х.н. *Куропатова Вячеслава Александровича* обусловлен его высокой квалификацией в области химии редокс-активных лигандов. Выбор в качестве официального оппонента к.х.н. *Фокина Сергея Викторовича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза координационных соединений, изучения их строения и магнитных свойств.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза 34 новых соединений, для которых изучены окислительно-восстановительные и магнитные свойства;

установлено, что катехолаты щелочноземельных металлов склонны к образованию полиядерных комплексов, в которых катехолатные лиганды являются мостиковыми и связывают вплоть до трех атомов металла;

показано структурное многообразие комплексов самария, европия и иттербия с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), строение которых зависит как от стехиометрического соотношения реагентов, так и от условий проведения реакции;

продемонстрирована возможность получения бис-лигандных комплексов диспрозия и гольмия с различными сочетаниями редокс-состояний иминоквинона;

изучена восстановительная способность комплексов с анионными формами иминоквинона по отношению к элементарным халькогенам и к самим редокс-активным лигандам;

показано кардинальное отличие реакционной способности комплексов $[\text{LnI}^{\text{dipp}}\text{ISQ}^{\text{dipp}}(\text{thf})]$ и $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ln}^{\text{dipp}}\text{AP}\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$), объясненное различной восстановительной способностью моно- и дианионных форм лиганда;

продемонстрирована возможность получения комплексов лантаноидов с (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином);

установлено, что комплексы фенантрен-9,10-диимином неустойчивы к окислению, что связано с нестабильностью анион-радикальной формы лиганда в растворе.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, окислительно-восстановительных свойствах новых комплексных соединений кальция, стронция, бария с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном (3,6-dbQ), а также самария, иттербия, европия, диспрозия и гольмия с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI);

изучена реакционная способность полученных соединений по отношению к ряду окислителей (S₈, P₄, 3,6-dbQ, phenQ, ^{dipp}IQ), предложены маршруты реакций, приводящих к полученным продуктам.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны удобные методы синтеза комплексов с редокс-активными лигандами, которые могут служить в качестве многоэлектронных восстановителей;

получены сведения об окислительно-восстановительных свойствах новых соединений, которые представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых каталитических систем для органического синтеза.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в поиске и анализе литературы по теме диссертационной работы, в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования. Вся синтетическая часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовку образцов для аналитических процедур, были выполнены автором. Исследования, проведенные методом циклической вольтамперометрии, проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: неочевидно, как из данных циклической вольтамперометрии (ЦВА) был сделан вывод о большей стерической загруженности катиона металла в комплексе $[\text{SmCp}^*(\text{dippPDA})(\text{thf})]$ по сравнению с $[\text{Yb}(\text{dippPDA})(\text{thf})_3]$.

Соискатель Сеница Д.К. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что по данным ЦВА, окислительно-восстановительные потенциалы двух комплексов примерно равны, однако комплекс самария имеет меньшую реакционную способность, соответственно, был сделан вывод о более высоких стерических затруднениях в этом комплексе.

На заседании 10 апреля 2024 г., протокол № 7, диссертационный совет принял решение за проведенное исследование методов синтеза, строения и реакционной способности комплексов щелочноземельных металлов с *o*-бензохиноном и лантаноидов с фенантренхиноном, *o*-иминобензохиноном и фенантриндиимином, являющееся важной научной задачей, решение которой вносит существенный вклад в область координационной химии с редокс-активными лигандами, результаты которого могут быть использованы для создания каталитических систем в органических превращениях, присудить Сенице Дмитрию Константиновичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 (двадцати четырех) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

10 апреля 2024 г.

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
" 10 " 04 2024
ФЕДИНА В. П.,
ПОТАПОВА А. С.
О. А. ГЕРАСЬКО
ИНХ СО РАН

