

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Синицы Дмитрия Константиновича** «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

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, профессора РАН **Соколова Максима Наильевича**, членов комиссии – доктора химических наук **Наумова Николая Геннадьевича**, доктора химических наук, доцента **Потапова Андрея Сергеевича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Синицы Дмитрия Константиновича** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение.**

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 26.10.2023 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 3 статьях, опубликованных **Синицей Дмитрием Константиновичем** в рецензируемых международных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 14 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 92 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИНХ СО РАН.

5. В диссертации изложены методы синтеза новых семейств редокс-активных комплексов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном и комплексов лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) с 9,10-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохиноном (^{dipp}IQ) и (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI). В работе синтезированы 34 новых соединения, для которых изучены окислительно-восстановительные свойства, для некоторых из них исследованы магнитные свойства.

Было установлено, что реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона как с избытком щелочноземельного металла (ЩЗМ), так и с металлоценовыми комплексами ЩЗМ приводят к образованию катехолатных производных. Увеличение ионного радиуса металла, а также декоординация донорного лиганда - тетрагидрофурана (ТГФ) в неполярной среде приводят к увеличению нуклеарности комплексов. При частичном окислении трехъядерного катехолата кальция нейтральным хиноном образуется смешаннолигандный комплекс, содержащий катехолатные и семихинолятные лиганды. В случае восстановления 9,10-фенантренхинона лантаноценонами (Sm, Eu, Yb) образуются двух-, трех- и четырехъядерные катехолатные комплексы, содержащие также пентаметилциклопентадиенильные (Cp*) лиганды. Изменение соотношения реагентов и природы растворителя влияет на преимущественное образование определенного продукта.

Было показано, что восстановление комплексов Dy и Ho с иминохиноновыми лигандами на два и четыре электрона позволяет получать бис-иминосемихинолятные и бис-амидофенолятные комплексы $[LnI(^{dipp}ISQ)_2(thf)]$ и $[\{K(thf)_2\}\{Ln(^{dipp}AP)_2(thf)_2\}]$, соответственно. Восстановление на три электрона приводит к смешаннолигандным комплексам $[Ln(^{dipp}ISQ)(^{dipp}AP)(thf)_2]$. Изучена восстановительная способность комплексов с анионными формами лиганда по отношению как к элементарным халькогенам, так и к таким же редокс-активным лигандам. В результате было показано кардинальное отличие реакционной способности комплексов, объясненное различной восстановительной способностью моно- и дианионных форм лиганда.

Было продемонстрировано, что комплексы лантаноидов с дианионным 9,10-фенантренидиамидным лигандом могут быть получены при восстановлении фенантренидиамина щелочным металлом с последующей реакцией с LnI₃ (на примере диспрозия), а также при восстановлении нейтрального диимина самароценом. Иттербоцен не вступает в реакцию с диимином; для получения комплекса иттербия(II) необходимо использовать реакции ионного обмена. Комплекс $[Yb(^{dipp}PDA)(thf)_3]$ выступает в роли восстановителя по отношению к белому фосфору, при этом дииминовый лиганд не проявляет восстановительных свойств, а восстановление протекает только за счет иона лантаноида.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Синецы Дмитрия Константиновича «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения».

2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Куропатова Вячеслава Александровича**, доктора химических наук, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород;

– **Фокина Сергея Викторовича**, кандидата химических наук, ФГБУН Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.**


_____ д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич


_____ д.х.н. Наумов Николай Геннадьевич


_____ д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

Подписи Соколова М.Н.,
Наумова Н.Г., Потапова А.С. заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н. Герасько О.А.

7.02.2024

