

УТВЕРЖДАЮ



Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 10 » 01 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Синецы Дмитрия Константиновича на тему «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по июль 2023 г. Синеца Дмитрий Константинович обучался в очной аспирантуре, в настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Диплом об окончании аспирантуры ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН выдан 28 июня 2023 года.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН Пушкаревский Николай Анатольевич.

На семинаре отдела присутствовали: 40 сотрудников отдела, в том числе 7 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Потапов А.С.), 2 доктора наук (д.х.н. Гушин А.Л., д.х.н. Шестопапов М.А.) и 16 кандидатов наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Иванова М.Н., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н.

Литвинова Ю.М., к.х.н. Руднева Ю.В., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Садыков Е.Х.).

Слушали: доклад соискателя Синецы Дмитрия Константиновича по диссертационной работе «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения».

Рецензент – д.х.н. Гущин Артем Леонидович (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: д.х.н. **Брылев К.А.** (Изучали ли вы люминесценцию? ЦВА были сделаны только для 3 соединений?); д.х.н. **Корнев С.В.** (Какой комплекс образуется при восстановлении фосфора? В каком виде брался фосфор? Фрагмент P₇ имеет ли какой-то заряд? Почему выбран именно фосфор, а не мышьяк? Был ли ранее известен катион с литием в двойной комплексной соли?); д.х.н. **Потапов А.С.** (Почему такое разделение лантаноидов и лигандов? Что-то уже было известно? Как оценивается степень загрузки лиганда?); д.х.н. **Артемьев А.В.** (Окрашены ли комплексы с полностью восстановленной формой лиганда? Возможна ли в них люминесценция? Надо ли удалять калий из координационной сферы? Идет ли реакция без 18-краун-6?)

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Комплексы лантаноидов (Sm, Yb, Eu, Dy, Ho) и щелочноземельных металлов с лигандами на основе производных о-бензохинонов: синтез, строение и редокс-превращения» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Синецы Д.К. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2019 по 2023 гг.

Диссертационная работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 18-03-01192 и 19-03-00568) и РФФИ (грант № 22-23-00983). Часть исследования проводилась в Германии в рамках годовой стипендии DAAD (Германская служба академических обменов) по теме «Novel (poly-)pnictogenide lanthanide complexes with redox-active ligands: synthesis, electrochemistry and magnetic properties» в университете Регенсбурга, г. Регенсбург, Германия.

Личный вклад автора. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Вся синтетическая часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовка образцов для аналитических процедур, были выполнены автором. Исследования, связанные с регистрацией циклических вольтамперограмм, проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Цели и задачи исследования были поставлены совместно с научным руководителем. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Актуальность темы исследования. Огромное количество процессов в окружающем мире носит окислительно-восстановительный характер. Таковыми являются различные каталитические химические и биохимические реакции, в том числе протекающие за счет металлорганических соединений. Многие научные группы по всему

миру поставили своей целью изучение механизмов этих процессов и их практического применения. Исследование комплексов металлов с редокс-активными лигандами является одним из перспективных направлений в этой области. Такие лиганды могут восстанавливаться или окисляться под действием внешних факторов без изменения своего состава. Эти окислительно-восстановительные переходы во многом определяют появление интересных и потенциально полезных свойств подобных комплексов, таких как парамагнетизм за счёт анион-радикальных лигандов, расширение доступных редокс- и каталитических процессов, индуцированный переход электрона между металлоцентром и лигандом, и другие.

Орто-бензохиноны (Q) и родственные им *o*-иминохиноны (IQ) являются одними из простейших редокс-активных лигандов. Они способны обратимо принимать один или два электрона с образованием анион-радикальной (семихинолятной, SQ⁻ или иминосемихинолятной, ISQ⁻) и дианионной формы лиганда (катехолатной, Cat²⁻ или амидофенолятной, AP²⁻) соответственно. Сочетание таких лигандов с катионами лантаноидов (Ln) или щелочноземельных металлов (ЩЗМ) может привести к комплексам, проявляющим необычную для этих металлов редокс-активность, а также демонстрирующим магнитные или фотофизические свойства, связанные с редокс-состоянием лиганда. Благодаря небольшой разнице в энергиях *d*- или *f*- (в случае лантаноида) орбиталей металла и ВЗМО хинона, система металл-хиноновый лиганд может находиться как в определенном редокс-состоянии, так и в суперпозиции близких по энергии состояний. В обоих случаях возможно явление редокс-изомерии. Системы с достаточно высоким потенциальным барьером, при котором переход между двумя этими состояниями затруднен, называют бистабильными. Данный переход можно инициализировать термическим или фотохимическим путём. Такие свойства как бистабильность, возможность переноса электрона между лигандом и металлом при облучении, а также магнитные взаимодействия между несколькими анион-радикальными лигандами у одного центрального атома, определяют большой интерес к подобным комплексам. Редокс-переходы в лиганде могут быть использованы для переноса электронов в каталитических реакциях, активации или обратимого связывания малых молекул. Возможность существования нескольких устойчивых состояний для комплексов с редокс-активными лигандами может быть использована для создания элементов молекулярной электроники (например, элементов памяти или переключателей) и спиновых меток.

Научная новизна. В данном исследовании развиты подходы и разработаны методы синтеза новых семейств редокс-активных комплексов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном и комплексов лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) с 9,10-*o*-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-имино-бензохиноном (^{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 и магнитные свойства.

Обнаружено, что катехолаты щелочноземельных металлов склонны к образованию полиядерных комплексов, в которых катехолатные лиганды являются мостиковыми и связывают вплоть до трех атомов металла. Окисление катехолатов может привести к образованию соединений с различным соотношением катехолатных и семихинолятных лигандов. Эти комплексы также могут быть многоядерными, но замена катехолата на семихинолят приводит к неустойчивости комплекса по отношению к диссоциации на

моноядерные формы. Кроме того, было показано структурное многообразие комплексов самария, европия и иттербия с 9,10-*о*-фенантренхиноном (phenQ), строение которых в большой степени зависит как от стехиометрического соотношения реагентов, так и от условий проведения реакции. Была расширена химия 4,6-ди-трет-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинона (^{dipp}IQ). Показана возможность получения бислигандных комплексов диспрозия и гольмия с четырьмя различными сочетаниями редокс-состояний лиганда. Была 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 $[\text{LnI}(\text{dippISQ})(\text{dippAP})(\text{thf})]$ и $[\{\text{K}(\text{thf})_2\}\{\text{Ln}(\text{dippAP})_2(\text{thf})_2\}]$ (Ln = Dy, Ho), объясненное различной восстановительной способностью моно- и дианионных форм лиганда. Впервые была показана возможность создания комплексов лантаноидов с (N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI)). Установлено, что данные комплексы неустойчивы к окислению, что связано с нестабильностью анион-радикальной формы ^{dipp}PDI в растворе.

Практическая и теоретическая значимость. В данном исследовании получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, окислительно-восстановительных и магнитных свойствах новых комплексных соединений кальция, стронция, бария с 3,6-ди-трет-бутил-*о*-бензохиноном (3,6-dbQ), а также самария, иттербия, европия, диспрозия и гольмия с 9,10-*о*-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)). Изучена их реакционная способность по отношению к ряду окислителей (S₈, P₄, 3,6-dbQ, phenQ, ^{dipp}IQ) и предложены маршруты реакций, приводящих к наблюдаемым продуктам. Полученные результаты говорят о возможности применения таких систем в качестве многоэлектронных восстановителей. Разработанные синтетические подходы к новым семействам редокс-активных комплексов ряда лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) могут быть направлены как на расширение этих семейств, так и на получение нового типа комплексов. Кроме того, сведения об окислительно-восстановительных свойствах новых соединений представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых каталитических систем для органического синтеза. Все результаты рентгеноструктурных исследований полученных комплексов включены в Кембриджскую базу структурных данных и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя получение и выделение новых комплексных соединений щелочноземельных металлов с 3,6-ди-трет-бутил-*о*-бензохиноном, а также лантаноидов с 9,10-*о*-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)), выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовку образцов для исследований аналитическими методами, а также изучение их реакционной способности по отношению к различным типам окислителей. Все соединения ЩЗМ и РЗЭ, включенные в работу, чувствительны к влаге и воздуху, поэтому все манипуляции с ними проводились в перчаточном боксе, заполненном аргоном, а также с использованием аргон-вакуумной линии в сосудах Шленка или двухсекционных запаянных ампулах. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), циклическая

вольтамперометрия (ЦВА), элементный анализ, инфракрасная спектроскопия (ИК). Магнитные свойства некоторых полученных соединений изучались методом статической магнитной восприимчивости.

Положения, выносимые на защиту:

- методы получения комплексов щелочноземельных металлов с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном и лантаноидов с 9,10-*o*-фенантренхиноном (phenQ), 4,6-ди-трет-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-имино-бензохиноном (^{dipp}IQ) и (*N,N'*-бис(2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимино (^{dipp}PDI);
- данные о реакционной способности комплексов с дианионными лигандами 3,6-dbCat²⁻, ^{dipp}AP²⁻ и ^{dipp}PDA²⁻ по отношению к окислителям 3,6-dbQ, S₈/^{dipp}IQ/phenQ и P₄ соответственно;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- данные об окислительно-восстановительных и магнитных свойствах полученных соединений.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность обсуждаемых результатов подтверждается различными физико-химическими методами, а также их согласованностью с данными других исследований. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах, что свидетельствует об их значимости.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует 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. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

По теме работы опубликовано 3 статьи в зарубежных рецензируемых журналах. Все журналы индексируются базами данных Web of Science и Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований. В материалах всероссийских и международных конференций опубликованы тезисы 14 докладов.

Ценность научных работ соискателя ученой степени подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science:

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. D. K. Sinitsa, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky. 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

3. Sinitsa, 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, DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00427.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Д. К. Сеница, Синтез и исследование свойств полиядерных комплексов щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba) с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном // *Химия. Материалы 56-й Междунар. науч. студ. конф. 22–27 апреля 2018 г.* – Новосибирск, 2018. – с. 97.
2. Sinitsa D. K., Pushkarevsky N. A., Synthesis and Transformations of Polynuclear Complexes of Alkaline Earth Metals (Mg, Ca, Sr and Ba) with 3,6-di-t-butyl-o-benzoquinone // *The Russian Cluster of Conferences of Inorganic Chemistry “InorgChem 2018”*. September 17–21, 2018 – Astrakhan, 2018. – p. 274.
3. Д. К. Сеница, Синтез и восстановительные свойства комплексов лантаноидов (Ho, Dy) с объемным о-иминобензохиноновым лигандом // *Химия. Материалы 57-й Междунар. науч. студ. конф. 14–19 апреля 2019 г.* – Новосибирск, 2019. – с. 128.
4. Н.А. Пушкаревский, О.А. Миронова, Д.К. Сеница, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Молекулярные полихалькогенидные комплексы лантаноидов: синтез и стабилизация N, N- и N,O-донорными лигандами // *Всероссийская конференция «V Российский день редких земель»*. 14–15 февраля 2019 г. – Нижний Новгород, 2019. – с. 25.
5. Н.А. Пушкаревский, Д.К. Сеница, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Разнообразие типов координации в о-хиноновых комплексах лантаноидов и щелочноземельных металлов // *Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель»*. 15–16 февраля 2018 г. – Москва, 2018. – с. 28.
6. Н.А. Пушкаревский, Д.А. Баширов, Т.С. Сухих, М.Ю. Афонин, А.Г. Дёмкин, Д.С. Колыбалов, А.Ю. Конохова, О.А. Миронова, Д.К. Сеница, С.Н. Конченко, Новые подходы к синтезу (поли)халькогенидных комплексов лантаноидов // *XIX конкурс-конференция научных работ имени академика А.В. Николаева*. 14–15 марта 2019 г. – Новосибирск, 2019. – с. 31.
7. A. Pushkarevsky, D. K. Sinitsa, S. N. Konchenko, T. S. Sukhikh, Polynuclear complexes of lanthanides (Sm, Eu, Yb) with o-benzoquinone ligands // *The Russian Cluster of Conferences of Inorganic Chemistry “InorgChem 2018”*. September 17–21, 2018 – Astrakhan, 2018. – p. 58.
8. K. Sinitsa, N. A. Pushkarevsky, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, Synthesis and reduction properties of lanthanide (Ho, Dy) complexes with sterically hindered o-iminobenzoquinone ligand // *5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference*. June 24–28, 2019 – Moscow, 2019. – p. 323.
9. Sinitsa D. K., Pushkarevsky N. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N. Synthesis and reduction properties of lanthanide complexes (Ho, Dy) with bulky o-iminobenzoquinone ligand // *ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures)*, Nizhny Novgorod, 2019, P. 59.
10. Taisiya Sukhikh, Dmitry Kolybalov, Olga Mironova, Dmitry Sinitsa, Anastasiya Konokhova, Artem Demkin, Denis Bashirov, Mikhail Afonin, Nikolay Pushkarevsky,

- Sergey Konchenko, New approaches to synthesis of (poly)chalcogenide complexes of lanthanides // AsCA 2019. December 17–20, 2019 – Singapore, 2019
11. Д.К. Сеница, Н.А. Пушкаревский, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Синтез, строение и восстановительная активность комплексов лантаноидов (Dy, Ho) с *o*-иминобензохиноновым лигандом // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии, 03—08 октября 2021 – Туапсе, Ольгинка, 2021 – с. 205
 12. Сеница Д.К., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А. Полиядерные комплексы лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с фенантренхиноновым редокс-активным лигандом // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», 04–07 октября – Нижний Новгород, 2022 – с. 117
 13. Д.К. Сеница, Н.А. Пушкаревский, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Разнообразие структур полиядерных комплексов лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с редокс-активным фенантренхиноновым лигандом // Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель», 17—19 февраля 2020 – Новосибирск, 2020 – с. 65
 14. S.N. Konchenko, D.K. Sinita, N.A. Pushkarevsky Lanthanide complexes with quinone-based redox-active ligands // X International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS", July 9-14, 2023, Novosibirsk, Russia

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Сеницы Д.К. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Сеница Д.К. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Сеница Д.К. способен решать поставленные научные задачи, планировать и осуществлять исследования, связанные с синтезом и характеристикой нового класса координационных соединений, содержащих катионы лантаноидов и щелочноземельных металлов, а также редокс-активные лиганды на основе *o*-бензохинона. Дмитрий Константинович обладает высокой работоспособностью, дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Сеницей Д.К., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Пушкаревский Н.А., рецензент д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Артемьев А.В.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Сеницы Дмитрия Константиновича важным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа посвящена разработке методов синтеза новых семейств комплексов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и лантаноидов (Sm, Eu, Yb, Dy, Ho) с редокс-активными лигандами на основе производных *o*-бензохинонов. В работе изучалась реакционная способность полученных комплексов, а также магнитные и окислительные свойства некоторых из них. Соискатель самостоятельно выполнил всю синтетическую часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа и подготовку образцов для аналитических процедур. Также принимал непосредственное участие в

