

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А.
РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 апреля 2022 г. №16

О присуждении Лукиной Дарье Алексеевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях», в виде рукописи, по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 17 февраля 2022 г. (протокол заседания № 6) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ (603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2) и ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук Минобрнауки РФ (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Министерства образования и науки №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от 27.01.2020 г.

Соискатель Лукина Дарья Алексеевна, 1994 года рождения, в 2017 году закончила химический факультет ФГАОУ ВО «Национальный

исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации с 2017 по 2021 гг. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук Минобрнауки РФ по направлению 04.06.01 – Химические науки. На момент защиты диссертации Лукина Д.А. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории лиганд-промотируемых реакций ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории лиганд-промотируемых реакций ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – член-корреспондент РАН, доктор химических наук (02.00.08. Химия элементоорганических соединений), профессор Федюшкин Игорь Леонидович, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Конченко Сергей Николаевич, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металлоорганических соединений ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук.

Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанным Мартыновым Александром

Германовичем, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории новых физико-химических проблем, утвержденном доктором физико-математических наук, Батищевым Олегом Вячеславовичем, указала, что оформление диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Выводы, приведенные в работе, достоверны и обоснованы. Диссертационная работа «Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях» соответствует требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Лукина Д.А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Работа написана грамотным языком, включающим лишь незначительное количество опечаток. При прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания: 1) Автором получены интересные результаты по исследованию валентного состояния металлоцентра в комплексе **5** методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и ЯМР. Вместе с тем, в описании результатов исследования наблюдается некоторая непоследовательность, заключающаяся в том, что исследования зависимости спектров поглощения и ЯМР проведены в разных растворителях – в ТГФ и толуоле- d_8 соответственно. Следовало бы провести измерения в одном растворителе. С другой стороны, было бы интересно исследовать ЭСП комплекса в серии смешанных растворителей – от чистого ТГФ до чистого толуола. 2) Исходя из данных на Рис. 14, изображающем температурную зависимость спектра ЯМР комплекса **5** можно предположить наличие в образце как минимум двух форм, включающих частицы с уширенными сигналами в слабом поле (40–100 м.д.), а также частицы с более узкими

сигналами, также смещенными относительно сигналов диамагнитных органических соединений. Второй тип частиц появляется во все возрастающих количествах при нагревании образца. В связи с этим, вопрос – возвращается ли спектр к исходному виду при нагреве образца от 233 до 293 К и охлаждении его до 233 К, или частицы с узкими сигналами являются продуктами термической деградации комплекса **5**? 3) Исследовалась ли обратимость редокс-изомеризации комплекса **5** в кристаллической фазе при нагреве кристаллов от 40 до 350 К и охлаждении обратно до 40 К? 4) В разделе 2.2.4 описана интересная реакция гидролиза комплекса натрия с тетраанионом dpp-bian с образованием аминок-замещенного тригидроаценафтилена **23**. На стр. 105 приведена методика получения соединения **23**, включающая добавление воды к замороженному раствору восстановленного dpp-bian и проведение дальнейшей реакции при пониженной температуре. Непонятно, происходило ли при этом оттаивание исходного раствора, и какова была пониженная температура? 5) Указание отнесения сигналов на спектрах ЯМР существенно облегчило бы восприятие материала. 6) В тексте имеется незначительное количество опечаток и неудачных выражений, например "соединения ориентированы лицевой стороной на границе раздела" (стр. 29). Также, в тексте диссертации (стр. 77) и в автореферате (стр. 16) бор ошибочно отнесен к элементам 14 группы.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 17 работ: из них 5 статей опубликованы в международных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Scopus (суммарный объем составляет 36 страниц или 2.6 печ. л.), 12 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций. В работах представлены результаты синтеза и исследования свойств комплексов редкоземельных элементов с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях. В диссертации Лукиной Д.А. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных

соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Fedushkin I. L. Ca(II), Yb(II) and Tm(III) complexes with tri- and tetra-anions of 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / I. L. Fedushkin, **D. A. Lukina**, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, A. V. Cherkasov // Chemical Communication. – 2018. – Т. 54, № 92. – С. 12950–12953. Научная статья, объемом 0.25 п.л., авторский вклад состоит в том, что Лукина Д.А. синтезировала комплексы кальция, иттербия и тулия, содержащие три- и тетраанион аценафтен-1,2-дииминовоголиганда, провела интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.
2. **Lukina D. A.** Alkali metal reduction of 1,3,2-diazaborol and 1,3,2-diazagermol derivatives based on 1,2-bis-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene / D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, E. A. Kozlova, I. L. Fedushkin // Dalton Transaction. – 2020. – Т. 49, № 9. – С. 2941–2946. Научная статья, объемом 0.38 п.л., авторский вклад состоит в том, что Лукина Д.А. синтезировала комплексы бора и германия, содержащие три- и тетраанион аценафтен-1,2-дииминовый лиганда, провела интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.
3. **Lukina D. A.** Low-Coordinate Sm(II) and Yb(II) Complexes Derived from Sterically-Hindered 1,2-Bis(imino)acenaphthene (Ar^{BIG} -bian) / D. A. Lukina, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, S. Demeshko, S. Yu. Ketkov, I. L. Fedushkin // Dalton Transaction. – 2020. – Т. 49, № 41. – С. 14445–14451. Научная статья, объемом 0.43 п.л., авторский вклад состоит в том, что Лукина Д.А. синтезировала низкокоординационный комплекс иттербия с пространственно-загруженным Ar^{BIG} -bian лигандом, а также провела интерпретацию данных физических методов исследования полученного соединения и участвовала в обсуждении результатов и написании текста

статьи.

4. **Lukina D. A.** 2-Imino-6,7,8-trihydroacenaphthylen-1-amine: synthesis and reduction with sodium / D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin // RussianChemicalBulletin. – 2021. – Т. 70, № 5. – С. 908–915. Научная статья, объемом 0.5 п.л., авторский вклад состоит в том, что Лукина Д.А. синтезировала новое органическое соединение H_4 -bian, а также провела его восстановление натрием, провела интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.

5. Соколов В. Г. Комплексы самария и иттербия на основе стерически загруженного 1,2-бис(имино)аценафтена / В. Г. Соколов, **Д. А. Лукина**, А. А. Скатова, М. В. Москалев, Е. В. Баранов, И. Л. Федюшкин // Известия Академии Наук. Серия химическая – 2021. – № 11. – С. 2119–2129. Научная статья, объемом 0.7 п.л., авторский вклад состоит в том, что Лукина Д.А. провела исследование реакционной способности комплекса иттербия на основе Ar^{BIG} -bian лиганда, а также провела интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений и участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцента, **Конченко Сергея Николаевича**, главного научного сотрудника лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что по своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа «Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях»

соответствует требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Лукина Д.А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Несмотря на общее хорошее впечатление и позитивную оценку диссертационной работы Д.А. Лукиной, некоторые моменты вызывают вопросы и замечания: 1) Имеются жаргонные выражения и неожиданные новые лексические образования. Например: «бислигандный комплекс представлен в виде ионнопостроенного комплекса» (стр. 20); «комплекс с *трианиономлиганда*» (многократно повторяется в тексте диссертации); «*термически-индуцируемая редокс-изомерия*» (вывод 3); восстановление «*графитом калия*» (многократно повторяется в тексте диссертации) и др. 2) Из текста диссертации непонятно, откуда возникла идея синтеза комплекса диспрозия не только с $(\text{Ag}^{\text{BIG}}\text{-bian})^{2-}$, но и дополнительно с Cr^{*+} . Почему автор не остановил свой выбор на иодидном комплексе $[(\text{Ag}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{DyI}(\text{dme})_x]$? 3) Вызывает вопрос также, почему, в отличие от Yb и Ca, реакции которых с dpp-bian и щелочными металлами проводились в присутствии I_2 , в случае Tm использовался дибромстильбен? Казалось бы, если задача в сравнении реакционной способности и типах образующихся структур, то следовало бы унифицировать реагенты и условия. 4) Соединения **20** и **22** имеют одинаковый трёхзарядный лиганд $(\text{H-dpp-bian})^{3-}$. В случае соединения бора (**20**), возможно, источником протона может служить NaOH, а откуда, по мнению автора, берется протон в случае соединения германия (**22**)? Не результат ли это неудачной «замены» растворителя, детали которой не описаны?

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.04 – физическая химия) **Николаевского Станислава Александровича**, старшего научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова» Российской академии наук, г. Москва. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа «Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях» соответствует требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Лукина Д.А.** заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания, комментарии и вопросы: 1) Достаточно хорошо скомпонованный и логично изложенный обзор литературы не завершается общим выводом, объединяющим все его подразделы. Не представлено обоснование выбора конкретных объектов диссертационного исследования, которое обычно даётся по итогам обзора литературы. 2) Спектры ^1H ЯМР на рисунках 1, 34, 35, 36, 39, 40 (страницы 41, 79, 80, 81, 86, 88 диссертации) не содержат данных об интегральной интенсивности сигналов, что существенно снижает их информативность даже несмотря на достаточно подробные пояснения, имеющиеся в тексте. 3) На с. 67 диссертации в предложении «Как известно, температурная зависимость времен релаксации может быть описана тремя различными типами релаксации: прямой Рамана, процессами Орбаха и квантовым туннелированием намагниченности (QTM) [188]» допущена фактическая ошибка. Прямой релаксационный процесс (однофононный) и процесс релаксации Рамана (двухфононный) являются различными механизмами релаксации намагниченности (см., например, В.В. Новиков, Ю.В. Нелюбина // Успехи химии, 2021, т. 90 (10), с. 1330–1358). 4) В чём причина относительно низких выходов соединений **9** и **10**? 5) В работе

на примере соединений **11** и **15** убедительно доказано, что существует принципиальная возможность получения различных продуктов в реакциях с участием одинаковых реагентов, но взятых в существенно разных соотношениях. Проводились ли подобные исследования для других комплексов редкоземельных элементов с полианионами и дрp-bian? 6) Имеются ли предположения относительно механизма реакции, изображённой на схеме 15, с. 85 (соответствует схеме 11 на с. 17 автореферата)?

На автореферат поступило 8 отзывов.

1) Отзыв доктора химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессора **Альтшулера Генриха Наумовича**, зав. лабораторией сорбционных процессов в углехимии Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ УУХ СО РАН), г. Кемерово.

Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие замечания: На рисунках 3, 5 (стр. 10 и 12 реферата) отсутствуют доверительные интервалы величин магнитной восприимчивости и времен релаксаций. Вызывает удивление не только отмеченная автором работы нелинейность зависимости времен релаксаций от обратной температуры (рис.5), но и более высокая скорость релаксации при низких температурах. Может расчет энергии активации в изученном температурном интервале даст дополнительную информацию для интерпретации релаксационных процессов.

2) Отзыв кандидата химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений) **Ямбулатова Дмитрия Сергеевича**, научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук, г. Москва.

Отзыв на автореферат положительный. Замечаний нет, но имеются следующие вопросы:

Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса 5 на рис. 3 представляет собой медленный процесс, при этом в ранней работе коллектива 10.1002/anie.201204452, а также других работах по валентной таутомерии дииминовых комплексов 10.1002/anie.200704951, 10.1021/ic901636f (и массе работ по диоксоленовым комплексам) подобный переход происходит резко в узком интервале температур. Чем можно объяснить принципиальное различие? Есть ли петля гистерезиса при нагревании образца до исходной температуры? Что говорит ДСК - там тоже тепловой эффект наблюдается в широком интервале? Не рассматривает ли автор не внутримолекулярный перенос электрона, а межмолекулярный?

Комплекс 3 представляет собой димер с мостиковыми связями Ln-Cl, при этом комплекс 2 мономерен, хотя ионный радиус йода значительно больше. Как это можно объяснить? Выход 54 % для комплекса 2 может говорить о примеси димера в маточном растворе? Не рассматривает ли автор гетерометаллические комплексы 11, 15 и подобные им как альтернативу KCs_8 ?

3) Отзыв доктора химических наук (02.00.04 – физическая химия) **Мустафиной Асии Рафаэлевны**, главного научного сотрудника, заведующей лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань.

Отзыв на автореферат положительный. Имеется вопрос:

Учитывая роль редокс-активности ионов лантанидов, как в формировании комплексов, так и в возможности реализации редокс-изомерии, возникает вопрос о возможности корреляции полученных закономерностей с редокс-потенциалами лантанидов.

4) Отзыв кандидата химических наук **Фокина Сергея Викторовича**, старшего научного сотрудника лаборатории многоспиновых

координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Отзыв на автореферат положительный. Замечаний нет.

5) Отзыв доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), доцента **Мусиной Эльвиры Ильгизовны**, ведущего научного сотрудника, лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань.

Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие замечания: Из автореферата не ясно, как осуществлялся подбор окислителей и восстановителей. Учитываются ли при их подборе для соответствующих реакций стандартные потенциалы окисления-восстановления ионов металлов и лигандов? На стр. 10, конец 1 абзаца. Непонятна фраза «Отсутствие линейности на рис. 3 справа обусловлено ... различием зависимостей магнитной восприимчивости редокс-изомера 5a и соединения 4». Требуется пояснения. Из автореферата трудно понять, являются ли соединения 7 и 8 новыми или синтезированы по известной методике.

6) Отзыв доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), **Бокач Надежды Арсеньевны**, профессора кафедры физической органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие замечания: в автореферате желательно было указать, какими параметрами структуры различаются редокс-изомеры комплекса 5.

7) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия), профессора РАН **Вацадзе Сергея Зурабовича**, заведующего лабораторией супрамолекулярной химии (№2) Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва и доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), академика РАН **Ананикова Валентина Павловича**, заведующего лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№30) ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» Российской академии наук, г. Москва.

Отзыв на автореферат положительный. Замечаний нет.

8) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений), профессора **Милаевой Елены Рудольфовны**, заведующей кафедрой медицинской химии и тонкого органического синтеза МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, и кандидата химических наук (02.00.05– электрохимия) **Тюрина Владимира Юрьевича**, доцента кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

Отзыв на автореферат положительный. Замечаний нет.

Все отзывы на автореферат положительные, и их авторы отмечают, что по актуальности, новизне, объему, уровню обсуждения и значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Лукина Дарья Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области редкоземельных элементов, обосновывался их публикационной активностью в области элементоорганической химии и способностью дать профессиональную

оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны удобные синтетические подходы к соединениям редкоземельных элементов с bían лигандами в различных редокс-состояниях;

предложено объяснение способности аценафтен-1,2-дииминовых лигандов стабилизировать низковалентные состояния редкоземельных элементов;

доказана возможность получения мономолекулярных магнитов на основе аценафтен-1,2-дииминовых комплексов диспрозия;

новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как ЭПР-, ЯМР-, УФ- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурный анализ, а также магнетохимические исследования при описании полученных новых металлоорганических соединений;

изложены сведения о синтезе, строении и свойствах новых элементоорганических соединений иттербия, тулия и диспрозия, содержащих пространственно-загруженные аценафтен-1,2-дииминовые лиганды;

раскрыта возможность термоиндуцированного переноса электрона металл–лиганд в дитиокарбаматном соединении иттербия с редокс-активным Ar^{BIG} -bíanлигандом;

изучена взаимосвязь молекулярного строения и магнитных свойств полученных комплексов редкоземельных элементов, редокс-изомерные превращения и молекулярный магнетизм;

проведена модернизация синтетического подхода к получению соединений иттербия, диспрозия, тулия и кальция, содержащих дииминовые лиганды.

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

разработаны и внедрены подходы для получения металлокомплексов с дианионными лигандами, состоящие в прямом восстановлении дииминов редкоземельными металлами, а для получения полианионных комплексов – в восстановлении дианионных производных щелочными металлами;

определены перспективы использования полученных галоген-производных комплексов редкоземельных элементов для направленного синтеза новых элементоорганических соединений;

создана система практических рекомендаций для целенаправленного синтеза комплексов редкоземельных элементов, содержащих анион-радикал, ди-, три- и тетраанионаценафтен-1,2-дииминовых лигандов;

представлены сведения о редокс-изомерных превращениях в комплексе иттербия, содержащем редокс-активный дииминовый лиганд.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ЭПР-спектрометры «Bruker ER 200 D-SRC» и «Freiberg Instruments Mini Scope MS-5000», ИК-Фурье-спектрометр «ФСМ-1201», ЯМР-спектрометры «Bruker DPX-200» и «Bruker Avance III 400», дифрактометры «Bruker D8 Quest», «Bruker Smart Apex», «Bruker D8 Quest Photon II», «Oxford Cryosystems», магнитометр «Quantum-Design MPMS3 SQUID»;

теория построена на достоверных и воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с общими принципами элементоорганической и координационной химии;

идея базируется на анализе литературных данных и на накопленном к настоящему времени в ИМХ РАН опыте работы в области координационных соединений с редокс-активными N,N-хелатирующими лигандами;

использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе

информацией о строении и свойствах координационных соединений редкоземельных элементов;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении элементоорганических соединений редкоземельных элементов с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами, не противоречат общим принципам элементоорганической и координационной химии;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая Кембриджскую базу структурных данных (CCDC) и поисковую систему SciFinder.

Личный вклад автора заключается в анализе и систематизировании литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, подготовке образцов для анализа методами ЯМР-, УФ-, ИК-, и ЭПР-спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов по результатам работы и их обобщении в виде научных статей и тезисов докладов.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор многократно обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии элементоорганических, координационных и органических соединений.

Диссертационная работа Лукиной Дарьи Алексеевны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи – изучение молекулярного строения и свойств комплексов редкоземельных элементов с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами с целью создания новых молекулярных систем с необычными физическими, магнитными, оптическими и другими

свойствами, а ее автор – Лукина Дарья Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

На заседании 18 апреля 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Лукиной Дарье Алексеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, участвующих в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали за - 16, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель
диссертационного совета



Ученый секретарь
диссертационного совета

Федоров Алексей Юрьевич

Гущин Алексей Владимирович

18 апреля 2022 г.