

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Мартьянова Константина Алексеевича
«Металлокомплексы на основе бифункционального *o*-хинона, аннелированного
дитиетным циклом: региоселективность и региоизомерные превращения»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Мартьянова К.А. посвящена изучению координационных свойств бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом. В настоящий момент имеется большое количество информации о комплексах переходных и непереходных элементов с различными классами редокс-активных лигандов. Особое место в ряду исследуемых лигандов занимают *o*-бензохиноны, *o*-иминобензохиноны и диимины. На примере комплексов непереходных металлов, содержащих лиганды подобного типа, обнаружено расширение валентных возможностей металлов за счет редокс-активных лигандов, зафиксировано явление редокс-изомерии, показана способность данных комплексов к фиксации «малых» молекул. Существует несколько вариантов модификации структуры *o*-хинонов: замена одного или двух атомов кислорода на атомы серы или азота, что ведет к изменению окислительно-восстановительных свойств; введение в *o*-хиноидный (катехолатный) фрагмент гетероатомов (азот); внедрение в положения 4,5,6 хиноидного кольца дополнительных редокс-активных (нитронил-нитроксильный радикал, пространственно-затрудненный фенол, ферроценил) или хелатирующих групп. Изменение структуры в последних двух случаях позволяет расширить число доступных редокс-состояний лигандов и создать дополнительные центры координации. Подобного типа лиганды являются бифункциональными, что открывает возможности для их применения в создании координационных полимеров, в химии наноразмерных частиц. Рассматриваемый в работе лиганд относится к бифункциональным производным, поскольку содержит дитиолоновый и диоксоленовый центры координации, вследствие этого настоящее исследование является актуальным.

К наиболее значимым результатам, полученным автором, следует отнести установление региоизомерии при окислительном присоединении металлофрагмента к бифункциональному *o*-хинону при взаимодействии с палладием (II), стабилизированным 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. В работе были выделены и структурно охарактеризованы два региоизомерных комплекса: катехолатный и дитиолатный. В работе показано, что в зависимости от используемого катиона металла координация металла может протекать по диоксоленовому центру (Cu(I), Ni(II)) или с образованием дитиолатных производных (Pd(II), Pt(II)). Впервые при взаимодействии *dit*Q с тетракарбонил никеля получен *o*-семихиноновый комплекс никеля (II) с *транс*-расположением координированных молекул тетрагидрофурана относительно друг друга в координационном полиэдре.

Особенностью синтезированных октаэдрических комплексов никеля (II) (4-6) является нахождение атома никеля (II) в высокоспиновом состоянии ($S=1$). Полученные в работе моноядерные *o*-семихиноновые, катехолатные, дитиолатные комплексы 1-16 содержат вакантный координационный узел, что позволило автору методом ЭПР изучить возможность образования

гетеробиядерных соединений за счет координации дополнительного металлофрагмента. Электрохимические исследования показали, что координация металла по дитиолоновому узлу приводит к смещению потенциала восстановления *o*-хиноидного фрагмента в катодную область, что свидетельствует о снижении электроноакцепторных свойств *o*-хинонового узла.

Экспериментальные исследования выполнены на высоком профессиональном уровне с использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа (рентгеноструктурный анализ, ЯМР-, ИК-, УФ- ЭПР-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия). Принципиальных замечаний по работе нет. Представленная в автореферате работа является интересным, многоплановым и законченным исследованием. Результаты исследований представлены в 13 работах, в том числе в 3 статьях в цитируемых научных журналах, доложены на представительных научных конференциях.

Диссертационная работа «Металлокомплексы на основе бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом: региоселективность и региоизомерные превращения», представленная в автореферате, по актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Мартьянов Константин Алексеевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», 414056, г. Астрахань, ул. Татищева 16,

Начальник Управления науки, профессор,

д.х.н. по специальности 02.00.03 – органическая химия,

Берберова Надежда Титовна

тел. +7 8512540130, e-mail: nberberova@astu.org

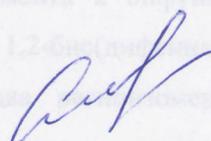
Старший научный сотрудник лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов»

к.х.н. по специальности 02.00.03 – органическая химия,

Смолянинов Иван Владимирович

тел. +7 8512614158, e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com


19.11.2018


19.11.2018

