

Отзыв

на автореферат диссертации Барышниковой Светланы Викторовны «Синтез, строение и свойства редокс-активных систем на основе ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов и лигандов о-хинонового ряда» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа С.В. Барышниковой посвящена синтезу и исследованию свойств металлоорганических систем, объединяющих в себе редокс-активные лиганды различного типа. Это высокоактуальная и интенсивно развивающаяся область науки, позволяющая получать соединения и материалы уникальные по своим каталитическим, магнитным, редокс-свойствам и пр., однако попыткам объединить в одной молекуле два распространенных редокс-активных фрагмента – катехольный и ферроценовый – до появления данной работы было посвящено лишь относительно небольшое число исследований.

Результатом выполнения работы стало получение около трех десятков новых соединений олова и сурьмы, строение и чистота которых надежно подтверждены необходимым набором аналитических методов, в том числе в ряде случаев рентгеноструктурно. Нельзя не отметить, что в большинстве случаев речь идет о достаточно лабильных соединениях, работа с которыми требует особых навыков и аккуратности, и достигнутые высокие выходы продуктов позволяют сделать вывод о соискателе, как о высококвалифицированном химике-экспериментаторе.

Наконец, автор не ограничивается синтезом продуктов, свойства которых потенциально могли бы быть полезными, но и в необходимой мере сосредотачивается на исследовании этих свойств, в частности окислительно-восстановительных и магнитных. Грамотное комбинирование методов делает выводы информативными и достоверными. Так, циклическая вольтамперометрия, являясь «спектроскопией» редокс-химии, дающей количественную информацию о термодинамической «легкости» и «сложности» образования окисленных и восстановленных форм соединений и их стабильности, обычно не дает достоверной информации о структуре этих форм, что особенно важно для соединений, содержащих несколько редокс-активных центров. Объединение результатов вольтамперометрии с данными спектроскопии ЭПР позволило соискателю в описанных им случаях достаточно уверенно установить участие того или иного редокс-активного фрагмента на разных стадиях процесса окисления.

В целом, комбинация синтеза широкого круга новых соединений, тщательного установления их строения и детального изучения целевых свойств придает данной работе очень гармоничный характер, и позволяет охарактеризовать ее как образец тотального научного исследования, которое могло бы только укрепить репутацию организации, в которой оно выполнено, как ведущего мирового центра в области металлоорганической химии. Не удивительно, что результаты работы опубликованы в ведущих мировых журналах и успешно апробированы на международных конференциях. Изложенный материал соответствует паспортам заявленных специальностей.

По тексту автореферата можно сделать лишь отдельные частные замечания.

Так, обсуждение смещения равновесия реакции на схеме 2 (стр. 8 автореферата) в ТГФ и ацетонитриле из-за изменения потенциала окисления одного из участников окислительно-восстановительной реакции (ферроцена) при изменении растворителя (к тому же на не слишком большую величину – 160 мВ) носит умозрительный характер, поскольку не известно как при этом меняется потенциал восстановления второго участника реакции (бензосемихиноновых комплексов 1-3 – к тому же строение их различно, а зависимость общая). Он может сдвинуться в том же направлении на ту же величину, а может и еще сильнее, и тогда потенциалы здесь ни при чем. Возможно, ответ на этот вопрос есть в тексте диссертации, однако он необходим и в автореферате для того, чтобы сделать соответствующий вывод. Вместе с тем обнаруженное обратимое влияние среды на образование той или иной формы редокс-системы (свойства которых резко различаются) является интересным фактом и заслуживает дополнительного изучения.

Обозначение на рис. 12 стеклоуглеродного электрода как «анода» не представляется в полной мере корректным, поскольку в ходе сканирования потенциала рабочий электрод может выступать как анодом, так и катодом.

В тексте автореферата имеются отдельные опечатки.

Данные замечания несут эпизодический и несущественный характер. Представленная к защите работа полностью соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, С.В. Барышникова, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 химия элементоорганических соединений.

Старший научный сотрудник

Лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

к.х.н. по специальности 02.00.03 «органическая химия»

119991, г. Москва, Ленинский просп. 47

Тел.: 8 (905) 573-74-92; e-mail: syroeshkin@ioc.ac.ru

М.А. Сыроешкин

18.03.2019

Подпись М.А. Сыроешкина заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.



И.К. Коршевец