

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Барышниковой С.В. посвящена разработке методов синтеза и исследованию молекулярного и электронного строения функционализированных металлокомплексов, содержащих лиганды *o*-бензохинонового типа и редокс-активные ферроценильные группы. В настоящее время накоплен большой массив данных о комплексах переходных и непереходных элементов с редокс-активными лигандами: *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 подходов, позволяющих варьировать свойства металлокомплексных соединений: 1) модификация структуры лигандов путем замены гетероатомов или введения объемных органических групп; 2) внедрение в различные положения хиноидного кольца дополнительных редокс-активных или хелатирующих фрагментов; 3) сочетание нескольких органических редокс-активных лигандов в пределах одной молекулы. Последнее направление среди вышеперечисленных является менее изученным. Вследствие этого, исследование соединений непереходных металлов, содержащих одновременно два или более разнородных редокс-центра, таких как *o*-бензохинон (*o*-иминобензохинон) и ферроценильная группа, является актуальным.

К наиболее значимым результатам, полученным автором, следует отнести синтез, установление строения и исследование редокс-свойств комплексов сурьмы(V) и олова(IV) на основе 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина, содержащего дополнительный редокс-центр – ферроценильную группу. В работе установлено, что для соединений сурьмы, в зависимости от используемого растворителя, основным продуктом обменной реакции являются катехолатные или ионные комплексы с отрицательно заряженным хелатным центром, связанным с катионным гидразиновым линкером. В случае соединений олова(IV) наблюдалось образование только ионных комплексов. Автором разработан синтетический подход к получению функционализированных ферроценильной группой пространственно-затрудненных оснований Шиффа. На их основе получены бис-иминофенолятные комплексы олова(II), которые далее использовались при синтезе смешено-лигандных ферроценил-содержащих комплексов олова(IV) с катехолатными (*o*-амидофенолятными) лигандами.

В работе детально изучены электрохимические свойства полученных комплексов. Показано, что в редокс-превращениях участвуют и катехолатный (*o*-амидофенолятный) лиганд и ферроценильные группы. Сочетание методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и ЭПР позволило установить первичный центр окисления, в роли которого выступает катехолатный лиганд.

Реакция бис-*o*-семихинолятов олова(IV) с ферроценом приводит к образованию комплексов с переносом заряда, содержащих соединения со смешанно-валентными лигандами и катион феррициния. Обнаружено, что для данных комплексов между ферроценильным и *o*-бензосемихиноновым парамагнитными центрами происходит смена характера магнитного обмена с ферромагнитного на антиферромагнитный.

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. В автореферате имеются незначительные опечатки (схема 10). Представленная в автореферате работа является интересным, многоплановым и законченным исследованием. Результаты исследований представлены в 19 работах, в том числе в 4 статьях в цитируемых научных журналах, доложены на представительных научных конференциях.

Диссертационная работа «Синтез, строение и свойства редокс-активных систем на основе ферроценосодержащих комплексов непереходных металлов и лигандов *o*-хинонового типа», представленная в автореферате, по актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Барышникова Светлана Викторовна – 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,  
профессор кафедры «Химия»  
д.х.н. по специальности 02.00.03 – органическая химия,  
Шинкарь Елена Владимировна  
тел. +7 8512614158, e-mail: elenshin@rambler.ru

25.03.2019



Подпись Шинкарь Елена Владимировна  
**ЗАВЕРЯЮ**  
Начальник отдела кадров  
ФГБОУ ВО «АГТУ» Любиш Н.М.  
25.03.2019.  
(подпись)