

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО
СОВЕТА Д 999.130.02 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 17 апреля 2019 г. № 10

О присуждении Барышниковой Светлане Викторовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, строение и свойства редокс-активных систем на основе ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов и лигандов о-хинонового ряда», **в виде рукописи**, по специальности **02.00.08** – Химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 15 февраля 2019 г. (протокол заседания № 5) объединенным диссертационным советом Д 999.130.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Министерства

образования и науки № 125/нк от 22.02.2017 г.

Соискатель Барышникова Светлана Викторовна, 1990 года рождения, в 2013 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации с 2013 по 2017 гг. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений. На момент защиты диссертации Барышникова С.В. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор РАН Поддельский Андрей Игоревич, ведущий научный сотрудник лаборатории поисково-прикладных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Яхваров Дмитрий Григорьевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и координационных соединений 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»;

Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, в своем положительном отзыве, подписанном Снегур Любовью Владимировной, доктором химических наук, профессором по кафедре органической и физической химии; ведущим научным сотрудником лаборатории механизмов реакций, утвержденном доктором химических наук Трифоновым Александром Анатольевичем, указала, что **по актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов** диссертационная работа Барышниковой С.В. «Синтез, строение и свойства редокс-активных систем на основе ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов и лигандов о-хинонового ряда» **полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»**, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор Барышникова Светлана Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки).

При чтении диссертационной работы и автореферата С.В. Барышниковой

не возникает принципиальных вопросов. Вместе с тем, по работе были сделаны следующие замечания:

Вместе с тем, имеются некоторые возражения относительно интерпретации окисления монозамещённого комплекса олова(IV) (соединение 9) и ЭПР спектроскопического исследования этого процесса. При анализе результатов автор настаивает на суперпозиции двух ЭПР спектров именно в соотношении 1:1, что представляется маловероятным по энергетике. Тем более, что для соединения 9 имеются данные РСА, согласно которым, с одной стороны, протон гидроксигруппы связан с атомом кислорода, а, с другой стороны, с атомом азота. Поэтому несомненно, что процесс обратимый, но неравновесный.

На стр. 13 автореферата: «...сигналы от протонов...представлены в виде дуплетов...». Читаем в Википедии «Дуплет (от лат. *dūplus* — двойной) — многозначный термин...Дуплет в охоте — выстрел из двух стволов двустволки с небольшим промежутком», но в ЯМР (от фр. *Doublet*) используется термин дублет или дублет дублетов.

Рекомендуется Список сокращений формировать на основе русского или латинского алфавитов.

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 19 работ: из них 3 статьи опубликованы в международных и 1 статья в российском рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Scopus, а также 15 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов (суммарный объем составляет 57 страниц или 6.6 печ. л.). В работах представлены результаты исследования молекулярного и электронного строения, а также свойств систем о-хинонового типа с редокс-активными центрами различной природы на основе ферроценсодержащих комплексов сурьмы(V) и олова(II, IV). **В диссертации Барышниковой С.В. отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени кандидата химических наук работах, в которых изложены основные**

научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Baryshnikova, S.V. The synthesis and structure of new tin(II) complexes based on ferrocenyl-containing o-iminophenols / **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin, G.A. Abakumov // Inorganic Chemistry Communications - 2016. - V. 69. - P. 94-97. (научная статья, объем 0.25 печатных листа, авторский вклад состоит в том, что Барышникова С.В. синтезировала бис-иминофенолятные комплексы олова(II), провела полный анализ данных физико-химических методов исследования полученных соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

2. Baryshnikova, S.V. Tin(IV) and Antimony(V) Complexes Bearing Catecholate Ligands Connected to Ferrocene – Syntheses, Molecular Structures, and Electrochemical Properties / **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, M.V. Arsenyev, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin, A.V. Piskunov, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // European Journal of Inorganic Chemistry - 2016. - V. 2016. - P. 5230-5241. (научная статья, объем 0.75 печатных листа, авторский вклад состоит в том, что Барышникова С.В. провела обменные реакции галогенсодержащих солей сурьмы(V) и олова(IV) с 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехином, функционализированным ферроценом, установила, что в случае комплексов олова образуются только ионные комплексы с отрицательно заряженным хелатным центром, связанным с катионным гидразиновым фрагментом, в то время как для комплексов сурьмы, в зависимости от растворителя, характерно формирование как ионных, так и катехолатных комплексов; провела интерпретацию данных физических методов исследования полученных соединений и участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

3. Барышникова, С.В. Синтез, строение и свойства нового мультiredокс-активного комплекса Sn(IV) на основе 3, 6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и ферроцен-альдиминового фенола / **С.В. Барышникова**, Е.В. Беллан, А.И. Поддельский, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова, Г.А. Абакумов // Доклады

Академии наук - 2017. - V. 474. - P. 46-50. (научная статья, объем 0.31 печатных листа, авторский вклад состоит в том, что Барышникова С.В. синтезировала и идентифицировала различными физико-химическими методами смешанно-лигандный комплекс олова(IV), зафиксировала образование катион-радикала о-бензосемихинолятного комплекса олова(IV), а также участвовала в написании текста статьи).

4. Smolyaninov, I.V. Electrochemical transformations and evaluation of antioxidant activity of some Schiff bases containing ferrocenyl and (thio-)phenol, catechol fragments / I.V. Smolyaninov, A.I. Poddel'sky, **S.V. Baryshnikova**, V.V. Kuzmin, E.O. Korchagina, M.V. Arsenyev, S.A. Smolyaninova, N.T. Berberova // Applied Organometallic Chemistry - 2018. - V. 32. e4121. (научная статья, объем 0.88 печатных листа, авторский вклад состоит в том, что Барышникова С.В. синтезировала исходные ферроценсодержащие основания Шиффа и интерпретировала данные физических методов анализа полученных соединений, а также участвовала в обсуждении результатов).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.04 - физическая химия) **Яхварова Дмитрия Григорьевича**, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией металлоорганических и координационных соединений 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 диссертацию положительный.** В отзыве отмечается, что диссертационная работа «Синтез, строение и свойства редокс-активных систем на основе ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов и лигандов о-хинонового ряда» по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в последней редакции от 21.04.2016 № 335, а её автор, Барышникова Светлана Викторовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений (химические науки). К диссертационной работе нет принципиальных и серьезных замечаний. Однако по материалам диссертации имеются следующие вопросы и замечания.

1) Представляет большой интерес, почему автор для получения новых соединений, в соответствии с целью работы, использовал только два металла – сурьму и олово? Какие ограничения существуют или были выявлены для других непреходных металлов?

2) Хотелось бы также получить ответ на вопрос, как расстояния Fe-C, находящиеся в интервале длин от 2.007(4) до 2.157(6) Å, подтверждают катионную природу ферроценового фрагмента? При обсуждении результатов работы также было бы интересно оценить длины связей Fe-C в сигма-связанных ферроценовых фрагментах полученных соединений.

3) В работе следовало бы более подробно объяснить, на основе чего автором сделан вывод, что «первичным редокс-центром, подвергающимся окислению, является катехолатный лиганд»?

4) Везде по тексту диссертации (формулы, схемы, рисунки) автор не указывает знак радикала. Понятно, что для катиона феррицина это можно опустить, но для других производных, особенно, при обсуждении электрохимических процессов, это является желательным.

5) Следует избегать неудачных выражений как, например, «кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа», «в области пониженных температур от 30 до 5 К», при сравнении с температурами выше 30 К, расширение развёртки потенциала до +1.60 В приводит к фиксации ещё двух необратимых анодных пиков» и т.д.

6) По самому тексту, как диссертации, так и автореферата, есть незначительные грамматические ошибки и опечатки по тексту. В списке литературы названия журналов указаны в большинстве случаев без принятых сокращений, список обозначений и сокращений указан в конце диссертации,

что не очень неудобно при прочтении диссертации. При ссылках на ранее полученные результаты, в автореферате также желательно дать выходные данные на эти работы, хотя бы в виде названия и страниц журнала. В тексте диссертации представлены не все сокращения, либо постоянно повторяющиеся сокращения. Отсутствуют расшифровки некоторых формул. В экспериментальной части отсутствует информация по проведению DFT-расчётов, выборе функционала. Также, на взгляд оппонента, в работе недостаточно обоснована практическая значимость полученных соединений.

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.04 – физическая химия) **Николаевского Станислава Александровича**, научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва. **Отзыв на диссертацию положительный.** В отзыве отмечается, что диссертационная работа Барышниковой Светланы Викторовны «Синтез, строение и свойства редокс-активных систем на основе ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов и лигандов о-хинонового типа» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и комментарии:

1. При описании научной новизны автор указывает, что ею разработан синтетический подход к получению пространственно-затруднённых оснований Шиффа, содержащих ферроценовый заместитель, тем не менее, в главе «Результаты и их обсуждение» суть разработанного подхода не обсуждается в явном виде. Напротив, всё выглядит так, как будто автором получены новые

вещества с использованием известного подхода, модифицированного автором под конкретную задачу.

2. В литературном обзоре, а также при обсуждении собственных результатов, автор по мере необходимости рассматривает магнитные свойства различных комплексов с переносом заряда. Для углубления знаний в этой области автору было бы полезно ознакомиться с содержанием статей: P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V.422. P.86; P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov et al. // Polyhedron. 2015. V.89. P.238. Поскольку данные публикации непосредственно не связаны с объектами диссертационного исследования автора, данный пункт не является замечанием, а носит чисто рекомендательный характер.

3. В работе имеется ряд неточностей технического характера, затрудняющих восприятие материала, в частности:

- на с 11 автореферата (с. 57 диссертации) не расшифрован параметр Lz в гамильтониане, использованном для количественной интерпретации обменных взаимодействий в соединениях 4 – 6.

- на с. 24 автореферата в схеме 10 (соответствует схеме 2.18 на с. 100 диссертации) имеет место путаница с зарядами. При графических и сокращённых формулах, а так же цифровых обозначениях одних и тех же комплексов расставлены разные заряды. На этой же схеме финальный продукт превращения представлен как трис-лигандный комплекс $Sn(II)$, однако, на самом деле, он является бис-лигандным;

- В схеме 2.14 на с. 82 диссертации неверно дана формула одного из интермедиатов ($[(Fc-LH-SQ)SnCl_2]$ вместо $[(Fc-LH-SQ)_2SnCl_2]$).

4. На с. 10 автореферата и с. 56 диссертации описывается комплекс 4, демонстрирующий достаточно редкое явление – изменение характера обменных взаимодействий в области температур ниже 30 К. При анализе этой ситуации автор принимает во внимание только один вариант развития событий – доминирующее влияние межмолекулярных обменных взаимодействий между донором и акцептором. Возможность протекания структурных перестроек,

приводящих к активации каналов межмолекулярных обменных взаимодействий, совершенно не рассматривается автором.

5. Имеются расхождения между схемой 2.1 на с 44 диссертации (соответствует схеме 1 на с. 8 автореферата) и описанием соответствующих синтезов в экспериментальной части (с. 113 – 114 диссертации). Так, на схеме указано, что соединения 1 – 3 получаются при взаимодействии замещённых о-бензохинонов с хлоридом олова(II). В результате реакции Sn(II) окисляется до четырёхвалентного состояния, а два эквивалента соответствующего о-бензохинона восстанавливаются до о-бензосемихинона. Такая схема выглядит вполне логично. Однако, в экспериментальной части сказано, что SnCl₂ изначально вводится во взаимодействие с о-бензосемихинонами. При этом, описываемая автором исходная красно-бурая или тёмно-красная окраска реакционных смесей, соответствует окраске о-бензохинонов.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

На автореферат поступило 9 отзывов.

1) Отзыв доктора химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), **Конченко Сергея Николаевича**, главного научного сотрудника лаборатории Химии полиядерных металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск и кандидата химических наук (02.00.01 – неорганическая химия) **Пушкаревского Николая Анатольевича**, старшего научного сотрудника лаборатории Химии полиядерных металлоорганических соединений ИНХ СО РАН. Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие замечания: «1. При объяснении некоторого уширения линий в спектрах ЭПР комплексов 4 и 5 автор говорит о наличии геометрических изомеров, и пишет, что в кристаллической структуре комплекса 5 найдены два изомера (с. 9, 10). Однако из рисунка на стр. 10 совершенно непонятно, о каком типе изомерии идет речь, ведь изображенные два комплекса должны

переходить один в другой при повороте на 180° вокруг оси, проходящей через центральный атом и середину отрезка Cl1-Cl2. Вероятно, автор имеет в виду две разные молекулы (геометрически, но не координационно) в двух разных кристаллографических позициях, но такие комплексы не должны отличаться в растворе. 2. Очень интересна возможность существования двух таутомеров, найденная для комплекса 9. Хотелось бы узнать, находятся ли найденные таутомеры в одной кристаллографической позиции в кристалле, и, как следствие, могут ли они и переходить друг в друга в твердой фазе? Наблюдаются ли различные сигналы от этих двух форм в спектрах ЯМР? 3. Структуру соединения 16 (с.19) автор описывает как «искаженную тетрагональную пирамиду» с атомами азота и кислорода в основании и электронной парой в вершине. Не лучше ли было бы описать её как тригональную бипирамиду с двумя атомами кислорода и электронной парой в основании? В этом же комплексе автор различает «ковалентный характер связывания» и «донорно-акцепторное взаимодействие» для связей Sn-O и Sn-N, соответственно. Но, по всей видимости, обе эти координационные связи являются ковалентными, и в таком случае способ их образования не имеет значения.»

2) Отзыв доктора химических наук (02.00.04 - физическая химия) **Старикова Андрея Георгиевича**, главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону. Отзыв на автореферат положительный. По автореферату имеется пара замечаний, не затрагивающих содержание работы: «В фрагменте текста на странице 9 «...широкая полоса переноса заряда...которую можно наблюдать также в ИК спектрах данных соединений в ближнем ИК-диапазоне» фраза « в ИК спектрах данных соединений» представляется лишней. Из текста автореферата неясно, на основании каких данных сделано заключение, приведенное на стр.19: «Между атомами кислорода реализуется ковалентный характер связывания, тогда как между атомами олова и азота осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие». Возможно, объяснение присутствует в

тексте диссертации»

3) Отзыв кандидата химических наук (02.00.08 - химия элементоорганических соединений) Сыроешкина Михаила Александровича, старшего научного сотрудника лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), г. Москва. Отзыв на автореферат положительный. 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.»

4) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 - органическая химия, 02.00.08 - химия элементоорганических соединений), профессора Милаевой Елены Рудольфовны, зав. кафедрой медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и кандидата химических наук (02.00.05 - электрохимия) **Тюрина Владимира Юрьевича,**

доцента лаб. биоэлементоорганической химии МГУ. Отзыв на автореферат положительный. Имеется следующее замечание: «автор указывает, что косвенным доказательством электрохимического окисления катехолатного лиганда на первой стадии является наличие пика восстановления на катодной ветви вольтамперометрической кривой (рис.12). Однако, согласно приведенной на рисунке кривой, этот пик появляется при реверсном скане после второго анодного пика, относимого автором к окислению ферроценового фрагмента, и не может служить доказательством правильности предложенной схемы окисления».

5) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 - органическая химия) **Шинкарь Елены Владимировны**, профессора кафедры «Химия» ФГБОУ ВО Астраханского государственного технического университета, г. Астрахань. Отзыв на автореферат положительный. Имеется следующий комментарий: «В автореферате имеются незначительные опечатки (схема 10)».

6) Отзыв кандидата химических наук (02.00.01 - неорганическая химия) **Адонина Сергея Александровича**, старшего научного сотрудника лаборатории синтеза комплексных соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск. Отзыв на автореферат положительный, без замечаний.

7) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 - органическая химия) профессора **Климова Евгения Семёновича**, заведующего кафедрой «Химия, технология композиционных материалов и промышленная экология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Ульяновский государственный технический университет», г. Ульяновск. Отзыв на автореферат положительный, без замечаний.

8) Отзыв доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), профессора **Шарутина Владимира Викторовича**, заслуженного деятеля науки Российской Федерации, главного научного сотрудника управления научной и инновационной деятельности ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский

университет)», г. Челябинск. Отзыв на автореферат положительный, без замечаний.

9) Отзыв доктора химических наук (02.00.04 – физическая химия) Суслова Дмитрия Сергеевича, профессора кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», директор НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет», г. Иркутск. Отзыв на автореферат положительный, без замечаний.

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, Барышникова Светлана Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - 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 элементоорганической химии, и обосновывался их публикационной активностью в данной области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые лигандные системы на базе пространственно-затрудненных фенолов, содержащих ферроцен-альдиминовый заместитель;

предложен метод синтеза комплексов с переносом заряда на основе различных замещенных бис-о-бензосемихинолятов Sn(IV) и ферроцена;

доказано, что в зависимости от заместителей в редокс-активном лиганде

бис-о-бензосемихинолятных комплексов Sn(IV), соединения с переносом заряда демонстрируют различный характер магнитного обмена между парамагнитными центрами при низкой температуре;

новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано влияние природы растворителя на образование катехолатных и ионных комплексов сурьмы(V) на основе 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехина, содержащего ферроценовый фрагмент;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс физико-химических методов анализа, а именно ЭПР-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, Фурье ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, электронная спектроскопия поглощения, измерения статической магнитной восприимчивости и циклическая вольтамперометрия для характеристики впервые полученных соединений;

изложены сведения о синтезе, строении и свойствах комплексов на основе ферроценосодержащих соединений сурьмы(V), олова(II, IV) и лигандов о-хинонового ряда;

раскрыто представление об участии катехолатных комплексов Sb(V), Sn(II,IV), функционализированных ферроценом, в окислительно-восстановительных процессах;

изучен процесс окисления монозамещенного цвиттер-ионного комплекса олова(IV) на основе ферроценосодержащего 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехина;

проведена модернизация существующих ранее методов синтеза и очистки лигандов на базе пространственно-затрудненных оснований Шиффа, содержащих ферроценовый заместитель.

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

разработан и внедрен способ синтеза ряда смешанно-лигандных ферроценил-содержащих бис-иминофенолятных комплексов олова(IV) с

катехолатными/о-амидофенолятными лигандами;

определены перспективы использования полученных соединений в качестве модельных систем при изучении процессов переноса электрона во многих каталитических и биохимических процессах, в том числе в фотосинтезе, дыхании, передаче нервных импульсов и др.;

создана система практических рекомендаций для целенаправленного синтеза гетеролигандных ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов о-хинонового ряда с заданным координационным числом и определенным строением координационной сферы центрального атома металла;

представлены сведения об электрохимических свойствах серии ферроценсодержащих пространственно-затрудненных оснований Шиффа и комплексов олова(II, IV) на их основе, а также ряда комплексов Sb(V), Sn(IV) на основе 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехина, содержащего ферроценовый фрагмент.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ЭПР-спектрометр Bruker-EMX, ИК-Фурье-спектрометр ФСМ-1201, ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 400 (DPX 200), дифрактометры Smart Apex (Bruker AXS) и Bruker D8 Quest, спектрофотометр Perkin Elmer UV/VIS Lambda 25, и Oxford Diffraction (Gemini S), SQUID-магнетометр «Quantum Design», потенциостат IPC-pro, WinEPR SimFonia Software (Bruker), элементный анализатор Euro EA 3000;

теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных и расчетных 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 и элементоорганических соединений с редокс-активными лигандами;

использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о строении и свойствах координационных соединений переходных и непереходных металлов на основе редокс-активных лиганатов;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении строения, химических и физико-химических свойств соединений непереходных металлов с редокс-активными лигандами, не противоречат имеющимся принципам элементоорганической и координационной химии, а вполне логично согласуются с ними;

использованы современные физико-химические методы исследования состава, строения и свойств координационных соединений непереходных металлов; современные методики сбора и обработки исходной информации, Кембриджская база структурных данных (CCDC), поисковые системы SciFinder и Reaxys.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке задач, планировании и проведении экспериментов по синтезу и идентификации элементоорганических соединений; анализе литературных и интерпретации экспериментальных данных; формулировке выводов и заключений на основании полученных результатов; личном участии в апробации результатов на семинарах и конференциях различного уровня; оформлении результатов в виде научных статей.

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 Барышниковой Светланы Викторовны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения 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, заключающейся в изучении молекулярного и электронного строения, а также окислительно-восстановительных свойств систем на основе ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов с лигандами о-хинонового ряда, что имеет существенное значение для развития теории и практики химии координационных соединений с полифункциональными редокс-активными лигандами, а ее автор – Барышникова Светлана Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

На заседании 17 апреля 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Барышниковой Светлане Викторовне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 6 доктора наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, участвующих в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали за - 21, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Гущин Алексей Владимирович

17 апреля 2019 г.