

"Утверждаю"

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
д.х.н. А.А. Трифонов



«06» марта 2019 г.

О Т З Ы В
ведущей организации
на диссертационную работу Светланы Викторовны Барышниковой
«Синтез, строение и свойства редокс-активных систем
на основе ферроценсодержащих комплексов непереходных металлов
и лигандов *o*-хинонового ряда»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Прогресс в элементоорганической химии на современном этапе во многом связан с созданием каталитических систем для органического синтеза. Недаром три Нобелевские премии по химии в первом десятилетии наступившего века были присуждены за работы по развитию каталитического асимметрического синтеза (У. Ноулз, Р. Нойори, Б. Шарплесс, 2001), за вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе (Р. Граббс, Р. Шрок, И. Шовен, 2005), за применение реакций кросс-сочетания с использованием палладиевых катализаторов в органическом синтезе (Р. Хек, Э.-и. Негиши, А. Сузуки, 2010). Человечеству требуются все более и более сложные соединения, копирующие или заменяющие природные – новые антибиотики, лекарства от рака, туберкулеза, обезболивающие средства, светоизлучающие молекулы для микроэлектроники и многое другое. Для синтеза таких соединений с заданной химической структурой необходимы универсальные инструменты – новые каталитические системы, которые бы обеспечили прорыв в химической промышленности.

Комплексные соединения, в том числе металлоцены, и в значительной степени их родоначальник ферроцен, активно исследуются учеными всего мира в качестве катализаторов для различного рода процессов органического синтеза. В настоящее время это одна из наиболее динамично развивающихся областей металлоорганической химии. Показательно, что количество научных публикаций по ферроценовой тематике за неполные два десятилетия XXI века достигло 50 тысяч, что в 5 раз превышает опубликованное за предыдущие две декады с 1980-х по 2000-е годы. С другой стороны, лиганды *орто*-хинонового типа также активно исследуются и успешно используются для создания каталитических систем. Особенных успехов на этом поприще достигла научная школа, возглавляемая академиком Г.А. Абакумовым. Интерес к исследованиям *орто*-хинонов обусловлен их уникальными редокс-свойствами.

В связи с этим актуальность и научная значимость диссертационной работы, посвященной конструированию, – читай синтезу, – молекулярных систем на основе ферроценовых соединений с *орто*-бензохинонами в качестве модельных систем для

изучения электронных переходов или для разработки потенциальных катализаторов, несомненна и очевидна.

Научная новизна исследования заключается в разработке оригинальных синтетических подходов к получению разнообразных ферроцен-содержащих комплексов *орто*-хинонового ряда и исследовании их структуры и свойств. Для этого было проведено систематическое исследование широкого круга новых ферроцен-содержащих агентов, установлены взаимосвязи между структурой и магнитными свойствами, между структурой и окислительно-восстановительными свойствами полученных комплексов. Значительный научный интерес представляет исследование редокс-превращений с участием как хинонового, так и ферроценового фрагментов.

Практическая значимость диссертации С.В. Барышниковой состоит в разработке эффективных методов получения комплексов с переносом заряда, цвиттер-ионных соединений и относительно устойчивых комплексов, содержащих основания Шиффа.

Диссертационная работа С.В. Барышниковой посвящена разработке методов синтеза и исследованию строения металлокомплексов, содержащих редокс-активные ферроценильные центры и лиганды *орто*-бензохинонового типа. Она изложена на 154 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы, включающего 126 библиографических ссылок. Работа содержит 50 схем, 45 рисунков и 13 таблиц.

Глава 1 представляет обзор литературы, посвященный металлокомплексам на основе редокс-активных лигандов. В этой главе, состоящей из двух разделов, рассмотрены существующие на сегодняшний день подходы к получению комплексов с переносом заряда, где металлоцены (преимущественно ферроцен и кобальтоцен) выступают в качестве доноров электронов. Рассмотрены примеры получения комплексов ионного типа при взаимодействии кобальтоцена или ферроцена с редокс-лигандами хинонового типа. Особое внимание уделено исследованиям с привлечением метода ЭПР для изучения анион-радикальных комплексов. Тщательно проанализированы работы по биядерным несимметричным металлокомплексам, содержащим ферроценовые лиганды (по типу оснований Шиффа). Рассматриваются температурные зависимости в спектрах ЭПР для разных таутомерных форм катион-радикалов на основе ферроцен-содержащих комплексов. Отмечены нетривиальные результаты, полученные при электрохимическом окислении макроциклических комплексов никеля с ферроценовыми фрагментами. В целом представлен достаточно обширный материал, включающий 63 библиографические ссылки. Примечательно, что литературный обзор завершается обобщением, из которого логично вытекают основные задачи диссертационной работы.

Глава 2 включает обсуждение синтетических изысканий автора, состоит из двух разделов и посвящена синтезу ионных комплексов олова(IV) с ферроценом, а также ферроценсодержащим комплексам сурьмы(V) и олова(IV) на основе лигандов *орто*-бензохинонового типа.

С.В. Барышниковой проанализированы температурные зависимости эффективных магнитных моментов для полученных комплексов с переносом заряда в широком диапазоне температур (от 5 К до 300 К). Установлено, с привлечением расчётных характеристик, что между парамагнитными центрами феррицина и *орто*-бензохинона происходит смена характера доминирующего канала обмена с ферромагнитного, в особенности в области низких температур, на антиферромагнитный.

Большой раздел работы включает изучение ферроцен-содержащих комплексов сурьмы(V) и олова(IV) на основе лигандов *орто*-бензохинонового типа. Получены цвиттер-ионные комплексы, в которых ферроценовый диамагнитный фрагмент связан с катехолатным комплексом посредством мостика. Строение таких комплексов тщательно проанализировано, базируясь на данных протонных ЯМР спектров и рентгеноструктурного анализа. При исследовании электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) установлено, на примере катехолатного комплекса трифенилсурьмы(V), трёхстадийное окисление, причём все три стадии квазиобратимы. Первая стадия приводит к образованию анион-радикального *орто*-бензосемихинонового лиганда, далее происходит одноэлектронное окисление ферроценового фрагмента до феррициниевое, и наконец, *орто*-бензосемихинонового лиганда до *орто*-бензохинонового.

Методом ЭПР изучено одноэлектронное окисление монозамещенного комплекса олова(IV). Показано образование двух металлотропных форм окисленного продукта – хелатно-связанной *орто*-бензосемихиноляной и формы, содержащей феноксильный радикал.

При изучении *бис*-лигандных комплексов олова(IV) методом ЦВА установлено окисление обоих катехолатных лигандов до *орто*-бензосемихинолятных, процесс квазиобратимый. Причем эта стадия подкреплена квантово-химическими расчетами. Далее – последовательное окисление ферроценовых ядер, затем окисление комплекса до *орто*-бензохинона.

Следующий раздел посвящен *бис*-иминофенолятным комплексам олова(II), синтезированным на основе фенол-содержащих ферроценов с альдиминовым мостиком. Эти комплексы, как оказалось, устойчивы на воздухе и хорошо кристаллизуются. Рентгеноструктурные данные позволяют заключить, что координация атома олова с

кислородом имеет ковалентный характер в отличие от донорно-акцепторного взаимодействия атома олова с азотом. Изучены электрохимические свойства этих комплексов.

Более того, при взаимодействии этих комплексов олова(II) с *орто*-бензохинонами автором были синтезированы новые катехолатные комплексы олова(IV). И, соответственно, из *орто*-иминобензохинонов получены *орто*-амидофенолятные комплексы олова(IV). Все комплексы надёжно охарактеризованы, включая спектры ЯМР на ядрах ^{119}Sn . Интересно, что эти комплексы представляют собой шестикоординационные соединения олова(IV). Строение этих комплексов также изучено методом РСА.

Было проведено тщательное исследование методом ЦВА таких смешанно-лигандных комплексов. Здесь, благодаря разнообразным редокс-активным фрагментам, реализуются до четырёх редокс-процессов. В дополнение к электрохимическим исследованиям проведено также химическое окисление одного из комплексов солью серебра. Процесс изучен методом ЭПР.

В итоге, проведено тщательное и детальное обсуждение полученных результатов.

Глава 3 диссертации представляет экспериментальную часть работы и включает описание методик и физико-химические характеристики полученных соискателем соединений. Строение и чистота всех соединений подтверждены современными физико-химическими методами анализа (спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn ; ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия), а также данными элементного микроанализа (C, H, N, металлы и галогены). Использован целый арсенал современных физических методов, а именно, рентгеноструктурный анализ (количество структур 10), электрохимические исследования (проведены методом циклической вольтамперометрии), измерение магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур (2–300 K), а также компьютерное моделирование магнитных свойств соединений. Естественно, работа содержит широкий круг ЭПР-исследований.

Обращает на себя внимание тщательность и полнота описания соединений и изложения методик. Достоверность экспериментальных данных не вызывает сомнений.

Заслуживают внимания тщательность и основательность, с которой выполнена работа. Диссертация и автореферат написаны хорошим литературным языком. Исчерпывающее подтверждение строения и корректная трактовка результатов свидетельствует о высокой квалификации соискателя в области химии элементоорганических соединений и современных методов физико-химического анализа.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в следующих научных учреждениях: Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (г. Москва), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном технологическом университете (г. Санкт-Петербург), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН (г. Казань), Институте органической химии Уфимского НЦ РАН (г. Уфа), Институте технической химии (г. Пермь), Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург) и др.

При чтении диссертационной работы и автореферата С.В. Барышниковой не возникает принципиальных вопросов. 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 гидрокси-группы 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.

Вместе с тем, хочется отметить чёткость, с которой представлена диссертационная работа. Почти отсутствуют грамматические ошибки, а также неточности. В диссертации большинство вновь синтезированных соединений имеют химические названия в соответствии с женовской номенклатурой.

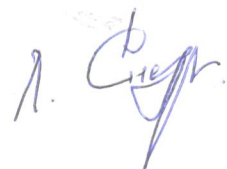
В целом работа Светланы Викторовны Барышниковой представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне с привлечением физико-химических методов анализа, а именно, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, а также рентгеноструктурного анализа; для большинства соединений приведены результаты

элементного микроанализа, Научная новизна исследования весьма значительна и определяется, прежде всего, дальнейшим развитием химии элементоорганических соединений. Выводы, сделанные автором, логичны и сконцентрированы на главных вопросах, рассматриваемых в диссертации. Автореферат и цитированные в нем девятнадцать научных публикаций, в том числе четыре статьи в международных журналах с высоким рейтингом и материалы тезисов научных конференций, полно и правильно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа С.В. Барышниковой по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, по объёму проведенных исследований, степени достоверности и обоснованности выводов полностью соответствует требованиям п.п. 4–12 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. постановления Правительства №335 от 21.04.2016 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Светлана Викторовна Барышникова, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 “химия элементоорганических соединений” (химические науки).

Отзыв на диссертацию С.В. Барышниковой рассмотрен и утвержден на коллоквиуме лаборатории механизмов химических реакций ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН 05 марта 2019 г., протокол №7.

Профессор, доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

 Л.В. Снегур

Контактная информация:

Любовь Владимировна Снегур, доктор химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений; профессор по кафедре органической и физической химии; ведущий научный сотрудник лаборатории механизмов реакций Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 28; служ. тел. +7(499)135-9221,
электронная почта: snegur@ineos.ac.ru

Подпись Л.В. Снегур заверяю

Ученый секретарь Института
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова