

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Охлопковой Людмилы Сергеевны
«Катехолатные комплексы триарилсурьмы(V), функционализированные N-донорными
лигандами и металлосодержащими группами», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности
02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа Охлопковой Л.С. направлена на регулирование редокс-свойств функционализированных катехолатных комплексов сурьмы(V) путем внедрения в молекулу N-гетероциклических и металлосодержащих групп.

В настоящее время накоплено большое количество 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 комплексов сурьмы(V) к фиксации молекулярного кислорода. Существует несколько подходов, позволяющих варьировать свойства лигандов и комплексов металлов на их основе: 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 редокс-активного лиганда и дополнительного центра координации. В настоящее время последние два направления интенсивно изучаются. Вследствие этого, синтез, исследование свойств соединений сурьмы(V), содержащих N-донорный и катехолатный лиганды или *o*-бензохиноновый фрагмент с дополнительным центром координации, является актуальным.

К наиболее значимым результатам, полученным автором, следует отнести синтез и исследование электрохимических свойств моно- и биядерных катехолатных комплексов трифенилсурьмы(V), содержащих замещенные пиридиновые и бидентатные N-донорные лиганды. Автором установлено, что координация азота по атому сурьмы(V) влияет на значения потенциалов окисления катехолатного лиганда, а также, в некоторых случаях, может изменять механизм электроокисления комплексов. В работе разработаны оригинальные подходы к синтезу биядерных гетерометаллических комплексов на основе катехолатов трифенилсурьмы(V), содержащих однотипные или разные по природе редокс-центры. На основе частично восстановленного комплекса сурьмы – $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$ соискателем получены гетерометаллический трис-*o*-семихинолятный комплекс хрома(III) (29) и соединение, включающее *o*-хиноидный фрагмент, координированный на ZnI_2 (31). Координация кислоты Льюиса способствует значительному сдвигу потенциала

восстановления *o*-бензохинона в анодную область, что подтверждается спектрами поглощения для соединения (31) и проведенными квантово-химическими расчетами.

В работе впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы цинка и меди с катехолатом трифенилсурьмы(V), содержащими в 4-ом положении ароматического кольца дополнительный центр координации – диазациановую группу. Детальные исследования электрохимических свойств соединений показали, что в гетерометаллических комплексах редокс-активные центры различной природы являются доступными для протекания окислительно-восстановительных превращений. Сочетание методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и ЭПР-спектроскопии позволило установить первичные центры окисления/восстановления для гетерометаллических соединений.

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 7 работах, в том числе в 3 статьях в цитируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, доложены на представительных научных конференциях.

Диссертационная работа «Катехолатные комплексы триарилсурьмы(V), функционализированные N-донорными лигандами и металлсодержащими группами», 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 – Охлопкова Людмила Сергеевна – 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», доцент,

д.х.н. по специальности

02.00.03 – Органическая химия

тел. +7 8512614158, e-mail: elenshin@rambler.ru

Шинкарь Елена Владимировна

