

**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 24 января 2020 г. № 43

О присуждении Охлопковой Людмиле Сергеевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Катехолатные комплексы триарилсурьмы(V), функционализованные N-донорными лигандами и металлсодержащими группами», **в виде рукописи**, по специальности **02.00.08** – Химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 22 ноября 2019 г. (протокол заседания № 34) 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 Охлопкова Людмила Сергеевна, 1979 года рождения, в 2002 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации с 2015 по 2019 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 Охлопкова Л.С. работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории поисково-прикладных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами 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:

Шарутина Ольга Константиновна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии химического факультета Института естественных и точных наук Южно-Уральского государственного университета;

Сыроешкин Михаил Александрович, кандидат химических наук,

старший научный сотрудник, заместитель заведующего лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» **в своем положительном отзыве**, подписанном Яхваровым Дмитрием Григорьевичем, доктором химических наук, профессором РАН, главным научным сотрудником, заведующим лабораторией металлоорганических и координационных соединений и утвержденном Синяшиным Олегом Герольдовичем, доктором химических наук, академиком РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» указала, что **по актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов** диссертационная работа Охлопковой Л.С. «Катехолатные комплексы триарилсурьмы(V), функционализированные N-донорными лигандами и металлсодержащими группами» **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 Охлопкова Людмила Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки).

По работе были сделаны следующие замечания:

1. По тексту, как диссертации, так и автореферата, есть незначительные опечатки и неточности.

2. Список сокращений указан в начале работы, что расходится с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011 к оформлению диссертаций. Более того, он размещён на странице 10, хотя в Содержании его нахождение обозначено на 159 странице. В списке не в полной мере соблюден алфавитный порядок расположения обозначений, а также множество расшифровок по тексту диссертации отсутствует, что вызывает трудность в понимании формул и названий соединений. Например, нет расшифровок таких фрагментов, как «Q-Cat», «Q-TTF-Cat», «Q-TTF-Q», «DB», «DAD-Q», «DCTB» и многих других.

3. Кроме этого, следует аккуратно относиться к использованию сокращений и аббревиатур, представляющих собой химические элементы, например «Ar», так как в отсутствии специального пояснения в приведенных в работе формулах и схемах, данная информация может считываться как функционализация атомарного аргона (например, стр. 11).

4. В работе достаточно часто встречаются химические неточности в сокращении заместителей, например, на стр. 15 (схема 1.5) диссертации автор приводит сокращение ароматического радикала как «p-Cl-Ph», что является неверным, так как фенильный радикал (Ph) представляет собой группу C₆H₅, а в данном случае речь идет о радикале «p-Cl-C₆H₄». Это же относится к схемам 1.7 (стр. 17), 1.8 (стр. 18) и т.д.

5. На рисунках с ЦВА-кривыми, отражающих электрохимические свойства полученных соединений, желательно также приводить обозначения или нумерацию фиксируемых пиков, а также указывать развертку потенциала не просто в виде интервала, а как проходило сканирование потенциала (направление сканирования), так как это метод циклической вольтамперометрии, а не просто полярография.

6. Для более детального понимания электрохимических процессов с участием синтезированных соединений, в работе было бы неплохо использовать метод *in situ* ЭПР-спектроскопии электрохимии, позволяющий получать

данные о природе радикальных частиц непосредственно в электрохимических условиях. В противном случае, достаточно сложно рассуждать о природе радикалов, образующихся в электрохимическом процессе.

7. На ЦВА-кривой на рисунке 2.41 (стр. 109) квазиобратимый пик восстановления может соответствовать восстановлению цинка (II). Не понятно, почему, авторы относят этот электрохимический процесс к восстановлению диазациенового фрагмента молекулы (соединение **35**).

8. В экспериментальной части для некоторых соединений, например, соединения **29-32, 36**, не приводятся данные ЯМР спектроскопии.

9. В тексте диссертации и списке литературы отсутствуют ссылки на собственные публикации диссертанта.

10. Также хотелось бы видеть более конкретные и самодостаточные выводы, с указанием конкретных соединений и заместителей, а не простую констатацию фактов проведенного исследования.

В диссертации Охлопковой Л.С. отсутствуют недостоверные 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. **Охлопкова, Л.С.** Катехолаты трифенилсурьмы(V) на основе о-хинонов – производных бензо[b][1,4]-диоксинов и –диоксепинов / А.И. Поддельский, **Л.С. Охлопкова**, И.Н. Мещерякова, Н.О. Дружков, И.В. Смолянинов, Г.К.Фукин // Координационная Химия - 2019. - Т. 45. - № 2. - С. 120–128.(научная статья, объем 0.46 печатных листа, авторский вклад состоит в том, что Охлопкова Л.С. синтезировала катехолатные комплексы сурьмы(V), провела полный анализ данных физико-химических методов исследования полученных соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

2. **Okhlopko, L.S.** Triphenylantimony(V) Catecholato Complexes with 4-(2,6-Dimethyl-phenyliminomethyl)pyridine. Structure, Redox Properties: The Influence

of Pyridine Ligand / **L.S. Okhlopko**, A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. - 2019. - V.897. - P. 32-41. (научная статья, объем 0.75 печатных листа, авторский вклад состоит в том, что Охлопкова Л.С. синтезировала все описываемые в работе комплексы, провела интерпретацию данных физико-химических методов исследования полученных соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

3. Фукин, Г.К. Экспериментальные и экспериментально-теоретические топологические характеристики электронной плотности в кристалле NCN-(2-пиридинкарбонитрил)-(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)-трифенилсурьмы(V) / Г.К. Фукин, Е.В. Баранов, А.В.Черкасов, Р.В. Румянцев, Е.А. Козлова, **Л.С.Охлопкова**, А.И. Поддельский // Изв. АН, Сер. хим. - 2019. - № 9. - С. 1650-1655. (научная статья, объем 0.35 печатного листа, автором синтезирован представленный в работе кристалл, проведен анализ его физико-химических свойств).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.08 - Химия элементоорганических соединений (химические науки)) **Шарутиной Ольги Константиновны**, старшего научного сотрудника, заведующего кафедрой теоретической и прикладной химии химического факультета Института естественных и точных наук Южно-Уральского государственного университета. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что диссертационная работа «Катехолатные комплексы триарилсурьмы(V), функционализированные N-донорными лигандами и металлсодержащими группами» 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, Охлопкова Людмила Сергеевна, 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. В параграфе 2.1.4 обсуждены реакции катехолатных комплексов сурьмы, содержащих различные N-донорные лиганды, с молекулярным кислородом, которые протекают с образованием спироэндопероксидов и сопровождаются элиминированием N-донорного лиганда. Автор пытается подтвердить расчетные данные, согласно которым введение в катехолатный комплекс N-донорного лиганда понижает энергию активации образования переходного состояния, предшествующего спироэндопероксиду. Для этого методом ЯМР-спектроскопии исследуются реакции с кислородом исходного катехолата сурьмы и его комплекса **8** с N-донорным лигандом. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорости обеих реакций сопоставимы (табл. 2.6). Тем не менее, автор делает заключение, на мой взгляд, не вполне обоснованное, о том, что «присутствие N-донорного лиганда в катехолатных комплексах повышает электронную плотность на атоме сурьмы и в пи-системе катехолатного лиганда, что облегчает стадию одноэлектронного окисления редокс-активного лиганда молекулярным кислородом...».

2. На с. 87 приводится схема синтеза комплекса **28**, представляющего собой сольват с молекулой метанола. На рис. 2.30*b* изображена молекулярная структура этого комплекса, из которого следует, что молекула метанола координирует на атом сурьмы и, значит, входит в состав комплекса **28**, однако, при обсуждении структуры это не упоминается и расстояние $Sb \cdots O$ не указывается. В таблице 3.1 (с.119) формула этого же комплекса приводится в виде **28**·2MeOH. Вторая молекула метанола, очевидно, встроена каким-то образом в кристаллическую ячейку. Возникает вопрос: учитывалась ли

координированная молекула метанола при проведении квантово-химических расчетов электронного строения соединения **28**, результаты которых, по словам автора, хорошо согласуются с результатами ЦВА (с.89)?

3. Не всегда можно согласиться с автором при попытке объяснить наблюдаемые искажения структур. Например, при описании структуры **9** очень сильные искажения катехолатного лиганда, очевидно, связаны с плохим качеством кристалла и, как следствие, низкой точностью эксперимента и расшифровки структуры ($R=11.82\%$), а не «с разворотом метилов трет-бутильных групп от атома сурьмы, что приводит к очень сильному искажению катехолатного лиганда и разупорядочению атомов хлора», как утверждает автор.

4. Автор пытается сравнить «координационную активность» азотсодержащих центров в цианопиридинах, используя при этом почему-то *орто*- и *пара*-производные. Так у какого центра координационная активность все же выше?

5. В тексте диссертации отсутствуют ссылки на собственные работы.

6. Ссылка [18] (Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // Журн. неорг. хим. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015-3037) автором приводится для подтверждения полученных значений энергий донорно-акцепторных связей в катехолатных комплексах, однако приведенная публикация не содержит никакой информации об энергии связей.

7. На с.111 читаем, что при кристаллизации из смеси дихлорметан-гексан комплекс **36** был выделен почему-то в форме сольвата с ацетонитрилом, в таблице 3.1 этот комплекс записан как $36 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, по методике синтез проводили в тетрагидрофуране, который затем заменяли на смесь ацетонитрил-гексан (с. 140). В какой все-таки форме и из каких растворителей были выделены кристаллы комплекса **36**, которые были исследованы методом РСА?

8. Есть ряд недостатков в оформлении работы:

- разорванные схемами или рисунками предложения, например, с. 13,28, 32, 80;

- некорректное написание формул, например, p-ClPh вместо $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, с.15, 17, 18, 28, 44 и др.; обозначение химических связей или валентных углов, например, Ph-Sb-Ph вместо C-Sb-C, с. 45;

- пунктуационные ошибки, например, с.11, 12, 14, 18, 24, 33, 34, 45, 46, 49, 50, 53, 55, 65, 66, 87 и далее.

- несогласованные падежные окончания, например, с. 6, 18, 49, 84, 86;

- незаконченные предложения, например, с.16, 33, 88;

- неудачные термины и словосочетания: например, название таблицы 2.6 «Изменение степени конверсии реакции взаимодействия...во времени», «...расстояние между плоскостями, проходящими через атомы азота пиразина...» с. 66, «...подтверждается ЯМР-спекроскопией, в спектрах которой фиксировались изменения» с. 80.

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.03 – органическая химия (химические науки)) **Сыроешкина Михаила Александровича**, старшего научного сотрудника, заместителя заведующего лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» г. Москва. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что диссертационная работа Охлопковой Людмилы Сергеевны «Катехолатные комплексы триарилсурьмы(V), функционализированные N-донорными лигандами и металлсодержащими группами» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства

Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г.), 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:

Так, спорным или заслуживающим обсуждения достойно уже само вступление к диссертации и автореферату: «Современная элементоорганическая и координационная химия наиболее интенсивно развивается в области изучения производных переходных металлов. [...] Тем не менее, работы последнего десятилетия сразу нескольких исследовательских групп позволили вновь заговорить о химии непереходных металлов как весьма перспективной.» Химия элементов главной группы развивается весьма интенсивно, и мне сложно представить критерий, по которому положение переходных металлов можно назвать доминирующим в элементоорганической химии. Но, например, в недавнем обзоре «Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии» (*Успехи химии*, 2018, вып. 5 – номер журнала целиком посвященный данному обзору) из 11-ти тематических глав 5 посвящены производным металлов главной группы, и лишь 2-3 можно отнести к переходным. И исследовательских групп, работающих в данной области значительно больше, чем несколько. Вместе с тем, данное замечание скорее только подчеркивает актуальность и интерес к области работы.

Блестящим результатом данной работы, показывающим ее практические перспективы, являются реакции объектов с молекулярным кислородом, исследованные весьма тщательно с использованием разнообразных методов и подходов. Это ключ к использованию полученных соединений в активации малых молекул и редокс-катализе. Однако электрохимические свойства продуктов реакции – соответствующих эндопероксидов – не были изучены даже в минимальном объеме при том, что электрохимическая часть

диссертации достаточно объемна и обширна. Хотелось бы, чтобы автор в дальнейшей работе уделил этому внимание.

В обсуждении результатов зачастую приводится полный набор полученных рентгеноструктурно геометрических параметров соединений (в частности на стр. 43, 51, 52, 59, 60, 63, 68 и др.), в том числе никак не являющихся предметом обсуждения. Вероятно, они могли бы быть размещены в экспериментальной части.

Утверждение на стр. 47 диссертации «Полученные значения электродных потенциалов комплексов практически не зависят от материала электрода» - приводятся данные полученные только на стеклоуглеродном электроде, и не указано, электроды из каких материалов также были использованы.

Не все вольтамперометрические кривые приведены в диссертации, что не всегда позволяет сделать вывод об обоснованности их обсуждения. В частности, на стр. 48 «Для комплекса **3** первый редокс-переход квазиобратимый...» - что автор в данном случае понимает под квазиобратимостью? Это весьма широкое и зачастую размытое понятие. Там же «с течением времени на ЦВА появляется пик окисления спироэндопероксида при 1.32 В» - откуда может быть сделан вывод о том, что это именно эндопероксид? Делалась ли съемка соединения-свидетеля?

Обозначение рабочего электрода в вольтамперометрии как анода (напр., рис. 2.21, 2.22) некорректно, поскольку при сканировании потенциала (и в этом суть метода) он может быть и катодом и анодом.

Стр. 78 «координация п-диметиламинопиридина облегчает окисление образующегося комплекса, понижая ВЗМО» Представленное там же изменение от -5.21 до -4.79 эВ отражает не снижение, а подъем ВЗМО и ее приближение к НСМО (но вывод верен).

Стр. 101 «Следует отметить, что при регистрации спектров в бромистом метиле имеет место незначительное, а в четыреххлористом углероде – значительное уменьшение интенсивности этой полосы поглощения и

отсутствие ее в таких растворителях, как ТГФ, ацетонитрил, толуол и хлороформ при тех же значениях концентрации.» На мой взгляд, необходимо прокомментировать, с чем это наблюдение может быть связано.

Также имеется еще ряд неудачных выражений (и опечаток). Например формулировка «данные подтверждаются УФ-спектроскопией, в спектрах которой в области ближнего ИК наблюдаем интенсивную полосу...» хотя и не вызывает вопросов по поводу методического оформления несколько абсурдна, тем более, что рядом тот же метод назван электронной спектроскопией, что более корректно.

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

На автореферат поступило 3 отзыва.

1. Отзыв доктора химических наук, доцента, профессора кафедры «Теоретическая и прикладная химия» ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» **Сенчурина Владислава Станиславовича**. Отзыв на автореферат положительный. По автореферату сделаны следующие замечания:

- на стр.10, второй абзац, отмечено что «в случае с о-CN-Ру наблюдается увеличение длины связи Sb...N в сравнении с аналогичными комплексами п-цианопиридина». Насколько корректно такое сравнение, учитывая, что (стр.10, 2 и 3 строка сверху) «п-цианопиридин скоординирован азотом пиридина, в то время как о-CN-Ру азотом нитрильной группы»?

- Стр.15 автореферата: «Образование спироэндопероксидов 25 и 26 также подтверждается ИК- ($850-950\text{ см}^{-1}$) и ЯМР-спектроскопией». Каким образом область в 100 см^{-1} подтверждает образование спироэндопероксидов и какие именно данные ЯМР указывают на образование пероксидной группы?

- В тексте имеются опечатки, например, «п-цианопиридан» (стр. 10, в конце второго абзаца). Подпись «рис. 2» встречается два раза, на стр. 10 (4

строка сверху) корректно и стр. 13 (5 строка сверху) ошибочно. Фраза «...появляется вероятность образования таких производных. К сожалению, нам не удалось получить их...», с моей точки зрения, не очень удачна.

2. Отзыв доктора химических наук, доцента, профессора кафедры «Химия» ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» **Шинкарь Елены Владимировны**. Отзыв на автореферат положительный. Принципиальных замечаний по работе нет.

3. Отзыв доктора химических наук, главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии Южного федерального университета **Старикова Андрея Георгиевича**. Отзыв на автореферат положительный. Принципиальных замечаний по работе нет.

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.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Охлопкова Людмила Сергеевна, 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 подходы к синтезу шестикоординационных катехолатных

комплексов триарилсурьмы(V) с N-донорными лигандами;

предложены методы получения гетерометаллических соединений на основе катехолатов сурьмы(V), содержащих как одинаковые, так и различные по природе редокс-активные центры;

доказано, что природа N-донорного лиганда оказывает влияние на окислительно-восстановительный потенциал и механизм электроокисления моно- и биядерных комплексов триарилсурьмы(V) с различными замещенными пиридинами и бидентатными азотсодержащими лигандами;

новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

доказано, что в полученных гетерометаллических комплексах редокс-активные центры различной природы остаются «независимыми друг от друга» и способными к редокс-превращениям;

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 гомо- и гетерометаллических катехолатных комплексов триарилсурьмы(V);

раскрыто влияние азотсодержащего лиганда на процесс обратимого связывания с кислородом катехолатных комплексов Sb(V);

изучены особенности электрохимического поведения гетерометаллических комплексов на основе катехолатов сурьмы(V), содержащих одинаковые и разные по природе редокс-активные центры;

проведена модернизация существующих ранее методов синтеза моно- и биядерных комплексов триарилсурьмы(V) с N-донорными лигандами;

Значение полученных соискателем результатов исследования для

практики подтверждается тем, что:

разработан и внедрен способ синтеза гетерометаллических производных на основе катехолатных комплексов трифенилсурьмы(V);

определены перспективы использования полученных соединений в качестве модельных систем при изучении процессов переноса электрона в разнообразных каталитических процессах трансформации органических молекул и активации малых молекул;

создана система практических рекомендаций для целенаправленного синтеза комплексов триарилсурьмы(V) с различными замещенными пиридинами и бидентатными азотсодержащими лигандами, а также гетерометаллических производных катехолатных комплексов сурьмы(V) с цинком, хромом и медью;

представлены сведения об электрохимических свойствах серии катехолатных комплексов сурьмы(V) с дополнительными азотсодержащими лигандами, а также ряда гетерометаллических комплексов типов «хром-сурьма», «медь-сурьма» и «цинк-сурьма».

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 PerkinElmerUV/VISLambda 25, и Oxford Diffraction (Gemini S), SQUID-магнетометр «QuantumDesign», 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 лигандов;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении строения, химических и физико-химических свойств соединений непереходных металлов с редокс-активными лигандами, соответствуют принципам элементоорганической и координационной химии и 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 Охлопковой Людмилы Сергеевны 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 катехолатных комплексов сурьмы(V), что имеет существенное значение для развития теории и практики химии координационных соединений с моно- и полифункциональными редокс-активными лигандами, а ее автор – Охлопкова Людмила Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

На заседании 24 января 2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Охлопковой Людмиле Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов 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 - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Гузин Алексей Владимирович

24 января 2020 г.