

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
Д 999.130.02, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО», МИНОБРНАУКИ РФ, И
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А.
РАЗУВАЕВА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РФ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ КУРОПАТОВА ВЯЧЕСЛАВА АЛЕКСАНДРОВИЧА НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета 31 января 2019 г. № 1

О присуждении Куропатову Вячеславу Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Стерически экранированные о-хиноны с азот- и серосодержащими гетероциклами и металлокомплексы на их основе. Методы получения и свойства» по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 23 октября 2018 г., протокол № 17 диссертационным советом Д 999.130.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Миннауки и высшего образования РФ, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, и федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук, Миннауки и высшего образования РФ, 603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49; приказ Минобрнауки № 125/нк от 22.02.2017 г.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез,

строение металлокомплексов - производных моно-, ди- и тривосстановленного 4,4'-бис-(3-метил-6-трет. бутил-о-бензохинона)» защитил в 1999 г. в диссертационном совете, созданном на базе Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

В.А. Куропатов работает старшим научным сотрудником лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. С 01.09.2013 г. по 31.08.2016 г. обучался в докторантуре ИМХ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Научный консультант – Абакумов Глеб Арсентьевич, доктор химических наук, действительный член Российской академии наук, научный руководитель Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Кукушкин Вадим Юрьевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии СПбГУ, заведующий кафедрой физической органической химии;

Карасик Андрей Анатольевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук», руководитель Института;

Конченко Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Шубиной Еленой Соломоновной, доктором химических наук, профессором, указала, что по своим целям, по актуальности решаемых задач, научной новизне, содержанию, методам исследования и практической значимости диссертация В.А. Куропатова «Стерически экранированные о-хиноны с азот- и серосодержащими гетероциклами и металлокомплексы на их основе. Методы получения и свойства» полностью удовлетворяет п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а ее автор, В.А. Куропатов, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки). В качестве замечаний указано: 1) На стр. 117 в таблице 20 приведены положения максимумов полосы поглощения и коэффициенты экстинкции перехода с переносом заряда для ди-о-хинона **62** в различных растворителях (хлористый метилен, ДМЭ, ТГФ, CH_3CN). Автор делает тривиальный вывод, что полярный растворитель должен стабилизировать состояние с переносом заряда, при этом не принимая во внимание, что CH_2Cl_2 близкий по полярности ТГФ, и менее полярный, чем CH_3CN , а величина смещения у него больше. Следовательно, на положение равновесия оказывают влияние специфические взаимодействия, которые имело бы смысл обсудить, используя более широкий набор протонных растворителей. 2) Несмотря на интенсивную окраску всех полученных соединений, детальный анализ УФ спектров проведен только для некоторых из комплексов, мог бы быть использован более эффективно. 3) Для ряда соединений (На стр. стр. 63, 68, 81, 84, 102, 103) имело бы смысл более подробно обсудить ИК и ЯМР спектры, желательно с приведением спектральных характеристик, особенно в тех случаях, когда рентген отсутствует. 4) Стр. 95 “Молекула **32** относительно симметрична”. Не понятно, что автор имеет ввиду. 5) Для того же комплекса **32** “В ИК спектре в области, характерной для карбонильных групп, имеются три интенсивных полосы с максимумами поглощения при 1640, 1660 и 1690 см^{-1} . Полоса, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы 1,3-дитиольного кольца, сдвинута в длинноволновую область

относительно карбонильной функции в о-хинонах, та же тенденция проявляется и в спектре ^{13}C ЯМР (191.4 и 193.4 м.д., соответственно)”. – Здесь имело смысл отнести полосы $\nu(\text{CO})$ и добавить положение этой полосы для о-хинонов. Не ясно, какая из трех полос смещена в низкочастотную область и относительно чего. 6) Стр. 97, превращение **32** в 40, 41. Исследования **40** и **41** методом ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии показало, что карбонильная функция 1,3-дитиольного кольца осталась неизменной. Какая из трех полос? 7) Термин “пик” – обычно не употребляется при описании электронных спектров, так же он практически не встречается при описании ИК спектров (стр. 175, 181, 182, 204 и т.д.). 8) Стр. 64-65 “Следует отметить, что скорость образования хинона **1** из исходных компонентов увеличивается в присутствии в реакционной смеси каталитических количеств муравьиной кислоты. Скорее всего, присутствие положительно образом влияет на скорость прохождения стадий миграции протонов.” Однако количественных характеристик для этого процесса не приведено.

Соискатель имеет 42 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации 16 работ, опубликованные в рецензируемых научных журналах. Основные результаты докладывались и обсуждались на 18 региональных и международных научных конференциях. В работах представлены результаты синтеза новых производных о-хинонов с аннелированными тиазольными, имидазольными, дитиольными, а также дитиетным гетероциклами, результаты изучения координационной способности синтезированных соединений. Изложены новые методы синтеза триад акцептор-донор-акцептор на основе стерически экранированных о-хинонов, связанных посредством тетратиафульваленового и расширенного тетратиафульваленового мостика. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени доктора химических наук работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований, в диссертации В.А. Куропатова отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Kuropatov, V.A. Functionalized o-Quinones: Concepts, Achievements and Prospects/ K.A. Martyanov, V.A. Kuropatov // *Inorganics* – 2018. – V.6 – №48 – P 1-28 (обзор, объем 28 страниц, авторский вклад 70%, который состоит в том, что В.А.

Куропатов обобщил литературные и собственные материалы об о-хинонах, обладающих дополнительными сайтами, способными координировать металлофрагменты, а также об о-хинонах, имеющих дополнительные редокс-активные аннелированные фрагменты, а также участвовал в обсуждении плана публикации и написании текста статьи).

2. Kuropatov, V.A. Protonated paramagnetic redox forms of di-o-quinone bridged with p-phenylene-extended TTF: A EPR spectroscopy study/ N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. G. Starikov, V.A. Kuropatov// Beilstein Journal of Organic Chemistry – 2016. – №12 – P 2450-2456 (научная статья, объем 7 страниц, авторский вклад 60%, который состоит в том, что В.А. Куропатов с помощью ЭПР спектроскопии изучал получение протонированных парамагнитных производных ди-о-хинона, в котором о-хиноновые фрагменты связаны посредством п-фенилен-расширенного тетратиафульваленового мостика, а также исследовал механизмы делокализации спиновой плотности в данных производных. Осуществил экспериментально часть работы, связанную со спектроскопией ЭПР, анализировал данные спектров ЭПР, а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

3. Kuropatov, V.A. EPR spectroscopy study of di-o-quinone bridged by π -extended TTF: redox behavior and binding modes as a ligand/ N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. G. Starikov, V.A. Kuropatov // New Journal of Chemistry – 2016. – №40 – P 1244-1249 (научная статья, объем 6 страниц, авторский вклад 60%, который состоит в том, что В.А. Куропатов с помощью ЭПР спектроскопии изучал получение парамагнитных металлокомплексов ди-о-хинона, в котором о-хиноновые фрагменты связаны посредством п-фенилен-расширенного тетратиафульваленового мостика, а также исследовал механизмы делокализации спиновой плотности в данных производных. Осуществил экспериментально часть работы, связанную со спектроскопией ЭПР, анализировал данные спектров ЭПР, а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

4. Kuropatov, V.A. Compactly Fused o-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-o-Quinone Triad – a Redox-Amphoteric Ligand/ N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A.

Abakumov, G. V. Romanenko, S. Yu. Ketkov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, V. A. Kuropatov// *European Journal of Organic Chemistry* – 2014. – P 4571-4576 (научная статья, объем 6 страниц, авторский вклад 65%, который состоит в том, что В.А. Куропатов предложил стратегию синтеза и получил триаду о-хинон-п-фенилен-расширенный тетратиафульвален-о-хинон и произвёл его идентификацию при помощи различных физико-химических методов исследований, а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

5. Kuropatov, V.A. Sterically Hindered o-Quinone Annulated with Dithiete: A Molecule Comprising Diolate and Dithiolate Coordination Sites/ V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. K. Fukin, S. V. Klementyeva, V.A. Kuropatov // *Chemistry - a European Journal* – 2012.– №18 – P 13821-13827 (научная статья, объем 8 страниц, авторский вклад 80%, который состоит в том, что В.А. Куропатов разработал стратегию синтеза и получил препаративно триаду с дитиетным циклом, исследовал её свойства при помощи различных физико-химических методов а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

6. Kuropatov, V.A. Lanthanide-Based Dinuclear Complexes Involving an o-Quinone– Tetrathiafulvalene–o-Quinone Bridging Ligand: X-ray Structures, Magnetic and Photophysical Properties / F. Pointillart, V. Kuropatov, A. Mitin, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab// *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2012. – P 4708-4718 (научная статья, объем 11 страниц, авторский вклад 50%, который состоит в том, что В.А. Куропатов разработал методики синтеза комплексов трехвалентных лантаноидов с триадой о-хинон-тетратиафульвален-о-хинон, находящейся в нульвалентной форме, а также участвовал в обсуждении результатов и написании текста статьи).

На диссертацию поступили отзывы официальных оппонентов.

В положительном отзыве официального оппонента Вадима Юрьевича Кукушкина, доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента РАН, заведующего кафедрой физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, указывается, что работа соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения

ученых степеней. В качестве замечаний указано: 1. Диссертант использует в своей работе два метода аннелирования гетероциклов к экранированному хинону: нуклеофильное присоединение к 3,6-ди-(трет-бутил)-замещенному хинону и нуклеофильное замещение в его 4-хлорпроизводном. При этом первый метод автор применяет в реакциях с производными тиомочевины и гуанидина, а второй – с солями дитиокарбоновых кислот. Чем вызвано такое различие?; 2. Для увеличения донорной способности тетратиафульваленового фрагмента диссертант использовал включение в него фениленового мостика с помощью реакции с динатриевой солью тетратиотерефталевой кислоты. Это действительно привело к желаемому результату. Были ли предприняты попытки дальнейшего повышения донорной способности мостика за счёт использования в синтезе вместо тетратиотерефталевой кислоты тетратиопроизводных других дикарбоновых кислот с ещё более донорными заместителями, например, 2-метокси-терефталевой? Можно ли ещё сильнее уменьшить щель между HOMO и LUMO без потери жёсткости структуры, используя для создания π -сопряжённого мостика производные 4,4'-дифенилдикарбоновой или 2,6-нафталиндикарбоновой кислот?; 3. Способно ли соединение Q-exTTF-Q (оно же имеет в диссертации номер 68, в автореферате оно имеет номер 25) вступать в реакцию Дильса–Альдера с диенами наподобие 1,4-бензохинона? Это могло бы радикально изменить как свойства самой молекулы (за счёт изменения электронодонорных свойств мостика и увеличения его экранированности), так и особенности кристаллической упаковки; 4. (а) Стр. 65–66. Вероятно, для соединения 1 можно установить строение в растворе (хинониминная или о-хинонная) на основании ЯМР, проводились ли эти эксперименты?; (б) Стр. 75, можно ли использовать какой-либо корреляционный ЯМР эксперимент для установления положения подвижных протонов и соответственно формы существования соединения 12 в растворе?; 5. Стр 65 и 67. Сопоставление структур 1 и 3 в твёрдой фазе (распределение связей) показывает, что они существуют в разных формах (хинониминная для 1 или о-хинонная для 3). В то же время наблюдается весьма существенно различие в длине внециклической связи C=N (1.3779 и 1.2647), что не обсуждается. Более вероятно, что длины связей также сильно зависят от межмолекулярных взаимодействий, проявление которых зависит от способа

«упаковки» молекул разной при разном объёме заместителей (H или Me) при N. То есть не только внутримолекулярного влияния на структуру; 6. (а) В работе много структур серосодержащих соединений (1, 3, 42, 43, 44, 60, 62, 67, 97, 98 и др.). Вероятно ожидать проявления разнообразных слабых нековалентных взаимодействий, в том числе образования халькогенной связи. Краткое описание контактов есть лишь для нескольких структур (например, отмечены короткие контакты S...O для 62, стр. 123 и 67, стр. 147). Могут ли эти контакты считаться халькогенными связями? (б) Изображённое на рисунке II-40 соединение 62a (в автореферате оно имеет номер 19a на рисунке 4) кристаллизуется в виде сольвата с дихлорметаном. При этом не указано, как молекулы растворителя размещены в кристаллической решётке. Наблюдаются ли в кристалле какие-либо нековалентные взаимодействия с участием растворителя?; 7. Стр. 78. Показано образование лишь одного возможного изомера 15. Известно, что выбор растворителя влияет на смещение равновесия гуанидина (Схема 9). Возможно ли заменой растворителя в синтезе 15 получить другие изомеры?; 8. Стр. 73 и 80. По структурам 12 и 15 то же замечание, что и для 1 и 3: распределение связей может сильно определяться межмолекулярными контактами; 9. Стр. 81. Не могу полностью согласиться с утверждением, что для tBu групп «неэквивалентность можно объяснить влиянием протона иминного атома азота». Этот протон слишком далеко и если и влияет, то опосредованно, через взаимодействие с фенильными группами, которые могут образовывать разные углы с фрагментами C-Bu^t; 10. Стр. 117. Должна ли на схеме II-31 правая структура быть симметричной – правая часть также быть с разделением зарядов как и левая? В форме как на рисунке валентности не уравновешены; 11. Зависит ли величина энергетической щели HOMO–LUMO и форма/локализация соответствующих молекулярных орбиталей в объектах исследований от используемого метода расчёта/базисного набора? В частности, изучался ли данный вопрос не только в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP, но и с помощью неэмпирических методов квантовой химии (теория возмущений Мёллера–Плессе, метод конфигурационных взаимодействий, метод связанных кластеров)?; 12.

Стр. 150: не вполне очевидно, на основании каких данных диссертант пришёл к выводу, что переход HOMO–LUMO+2 в 68 не связан с переносом заряда?

Проводились ли соответствующие квантово-химические расчёты (например, second order perturbation theory analysis of Fock matrix in NBO basis)?; 13. На стр. 154 указано, что для 68 проводился «квантово-химический расчёт UB3LYP/6-311++G(d,p) величин плотности неспаренного электрона по молекуле анион-радикала». Каково при этом было значение $\langle s^2 \rangle$ и как оно соотносится с теоретически ожидаемым?; 14. Стр. 225–277: коль скоро был проведён расчёт теоретических спектров поглощения для свободного лиганда и некоторых биядерных комплексов с помощью методов квантовой химии, то логичным было бы проанализировать, электронные переходы между какими именно занятыми и свободными молекулярными орбиталями соответствуют экспериментально наблюдаемым пикам в спектрах поглощения? Это дало бы информацию о том, что определённый участок молекулы отвечает за определённый пик в спектре – на мой взгляд, это позволило бы наметить перспективы и пути для модификации молекулярного каркаса объектов исследований путём введения донорных/акцепторных заместителей для контролирования желаемых фотофизических свойств; 15. В работе встречаются неточности и недостатки в оформлении, например: (а) схема П-21, стр. 101 диссертации (Схема 3, стр. 12 автореферата). В качестве второй стадии процесса указано окисление, хотя реакция не является окислительно-восстановительной. (б) стр. 18 автореферата. Диссертант пишет, что он «преследовал задачи». Это неудачное выражение. Задачи можно ставить и выполнять, преследовать можно цели. (в) стр. 250 диссертации. В методике получения соединения 26 выход конечного продукта (в граммах) превышает теоретически возможный. Вероятно, это следствие опечатки. В работе встречаются и другие опечатки, хотя и в незначительном количестве (в основном – в обсуждении результатов и описании эксперимента).

В положительном отзыве официального оппонента Андрея Анатольевича Карасика, доктора химических наук, профессора, "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", директор Института, указано, что работа соответствует требованиям пп. 9-14

Положения о порядке присуждения ученых степеней. В качестве замечаний указано:

- 1) Структура диссертации (особенно первых подглав обсуждения результатов, где материал структурирован по типу нового лиганда) представляется не совсем удачной, так как приводит к многократному повторению схожего материала в разных разделах. Вероятно, более информативной и удобной для обсуждения была бы структура, в которой были бы объединены в подразделы методы синтеза, особенности строения, редокс-свойства и металлокомплексы всех новых лигандов.
- 2) Вызывают вопросы несколько терминов, активно используемых автором в настоящей работе: “сборка” как аналог молекулы, ансамбля и “п-фенилен-расширенный тетратиафульвален” вместо номенклатурного названия.
- 3) Отсутствует подробный и критический анализ аннелирования с электрон-дефицитными ароматическими системами, подтверждающий оптимальность выбранной автором синтетической стратегии.
- 4) Не ясна роль муравьиной кислоты как катализатора в реакции 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с тиомочевинной, ведь влияние на скорость миграции протонов должна оказывать любая кислота.
- 5) Довольно часто в реакционных смесях наблюдаются продукты окисления, гидролиза или взаимодействия с третьими, не вводимыми в смесь специально реагентами, остаётся неясным, какие меры были предприняты для исключения этих реакций (например, схемы II-10, 11, 14, 19 и 25 и т.д.).
- 6) Схема II-13 неудачная – надо было R заменить на X, как это принято для обозначения гетероатомов.
- 7) В работе не приведена методология подбора металлоорганических реагентов на последней стадии – формировании полиядерных соединений с внутримолекулярным взаимодействием металлоцентров по сопряженной цепи триады. Так, щелочные металлы – это только исходные соединения для последующих синтезов. Введение фосфора, сурьмы – нужно только для демонстрации возможностей лиганда, а по сути, блокирует координационный сайт. Переходные металлы описаны очень сухо и не выделены в чистом виде. Возможно, поэтому во многих случаях эти интереснейшие лиганды (триады акцептор-донор-акцептор) проявляют только свойства, характерные для их монофункциональных аналогов – о-хинонов.

В положительном отзыве официального оппонента Сергея Николаевича

Конченко, доктора химических наук, профессора, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, заведующего лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений, указано, что работа соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней. В качестве замечаний указано: 1. Автором написан очень хороший и интересный обзор литературы – это замечательно. Но! Но хотелось бы, чтобы обзор завершался некоторым заключением, где кратко было бы сформулировано, почему выбраны именно такие объекты, методы, цели и т.д. Этого в работе нет. Сделанный выше в отзыве вывод оппоненту пришлось делать самому. 2. Непонятно, почему в работе очень хорошо охарактеризованы и изучены органические соединения, но имеются пробелы с установлением структуры комплексов. Например, комплексы с карбонилем марганца 5-9 в диссертации фигурируют как «восстановленные производные о-хинонов», им приписано хелатное строение (стр. 16), но так и не прокомментировано, на основании чего это строение приписано. 3. В обзоре литературы при описании окислительно-восстановительных свойств соединений использованы значения, отнесенные к разным электродам сравнения. Например, на стр. 23 потенциалы окисления тетрагидрофульвалена приведены относительно насыщенного каломельного электрода, а на стр. 30 потенциалы «триады» п-хинон-тетрагидрофульвален-п-хинон приведены относительно хлорсеребряного электрода. Следовало бы их пересчитать в единую шкалу для удобства восприятия материала. 4. Имеется целый ряд некорректных или ошибочных выражений. Приведу некоторые примеры: а) подпись к схеме П-4 (стр. 71) гласит: «Взаимодействие 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с карбамидами», но на схеме показано, что такого взаимодействия нет; б) на стр. 73: «неспаренный электрон расщепляется на ядрах марганца, фосфора, а также на протонах...» - это неправда. Электрон является лептоном и до сих пор его никому не удалось ни на что расщепить. Наверно, всё-таки, речь идет о расщеплении сигнала... в) автор использует также в ряде мест такие слова как: «расчетный спектр» - рас-четный бывает час в гостинице, а спектр рассчитанный; «широкую гамму», например, соединений – среди значений слова гамма нет ни одного, сочетающегося с прилагательным «широкая»; г) так и

осталось загадкой, что хотел автор сказать в предложении на стр. 143: «совокупность накопленных экспериментальных данных ставит вопрос о корректном графическом отображении для соединения 67. Графическом отображении чего для соединения 67? 5. На стр. 96: «Как и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон, 32 способен восстанавливать в растворе металлическую медь, образуя бис-семихинолят». Непонятно, как хинон может восстанавливать металлическую медь? До чего восстанавливается медь? 6. При описании получения дисульфида натрия автор отмечает (стр. 113), что «использование стехиометрических навесок исходных компонентов позволяет добиться высокой химической однородности продуктов реакции», но в экспериментальной части, например, на стр. 246 читаем: «дисульфид динатрия (2.7 г., 50 ммоль) растворяли в 10 мл сухого дегазированного метанола, после чего добавляли 50 мл сухого ацетонитрила. Смесь фильтровали от остатков непрореагировавшей серы». Вопрос: откуда берется сера в «высокооднородном» дисульфиде динатрия? 7. По поводу экспериментальной части есть ещё вопрос: ряд методик описывается так – «после охлаждения до 65 °С к раствору быстро был добавлен раствор <...> в 10 мл хлористого метилена». По моим представлением это действие должно привести к вскипанию и «выбрасыванию» хлористого метилена, температура кипения которого 40 °С. Как и почему этого не происходило? Почему была выбрана температура именно 65 °С?

На автореферат поступили 6 отзывов.

1. Отзыв доктора химических наук профессора **Ивахненко Евгения Петровича**, главного научного сотрудника отдела строения и реакционной способности органических соединений НИИ ФОХ ЮФУ. Отзыв на автореферат положительный. В отзыве отмечается, что «Изучение свойств комплексов со свободно-радикальными лигандами представляет значительный теоретический и прикладной интерес, как катализаторов окислительно-восстановительных процессов, так и для синтеза соединений с температурно-зависимыми магнитными свойствами» и, что «диссертационная работа Куропатова Вячеслава Александровича соответствует п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября

2013 г., а диссертант достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.08 и 02.00.03». В качестве замечаний указано: 1) Приведенный спектр поглощения о-хинона 19 на стр.14 мало информативен и не требует включения в автореферат. 2) Непонятно строение частиц, образующихся при одноэлектронном восстановлении о-хинона 19 на кривой ЦВА, приведенной на рис.3.

2. Отзыв доктора химических наук профессора **Берберовой Надежды Титовны**, заведующей кафедрой «Химия» ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет». Отзыв на автореферат положительный. В отзыве отмечается, что «Диссертационная работа «Стерически экранированные о-хиноны с азот- и серосодержащими гетероциклами и металлокомплексы на их основе. Методы получения и свойства», представленная в автореферате, по актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, в частности, пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.» и, что «автор работы, Куропатов Вячеслав Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 - органическая химия и 02.00.08 - химия элементоорганических соединений». Отзыв без замечаний.

3. Отзыв доктора химических наук **Фурсовой Елены Юрьевны**, ведущего научного сотрудника лаборатории многоспиновых координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения РАН. Отзыв на автореферат положительный. В отзыве отмечается, что «На основании анализа автореферата диссертации можно отметить, что работа требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, является законченной научной работой, выполненной на современном научно-техническом уровне, а её автор Вячеслав Александрович Куропатов, заслуживает присвоения учёной степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 - органическая химия и

02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки)». В качестве уточнения следует отметить, что «Выражение о том, что металл к чему-то координируется, часто встречаются в тексте. На самом деле, «координирует» т.е. располагает в определенной позиции в своём окружении, металл. Металл координирует лиганд (донорный атом лиганда), а не наоборот».

4. Отзыв доктора химических наук **Рубцовой Светланы Альбертовны**, временно исполняющей обязанности директора Института химии Коми НЦ УрО РАН Федерального государственного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», заведующей лабораторией химии окислительных процессов. Отзыв на автореферат положительный. В отзыве отмечается, что «диссертационная работа по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а её автор, Куропатов Вячеслав Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 - органическая химия и 02.00.08 - химия элементоорганических соединений». Принципиальных замечаний по работе нет. Выявлена только одна опечатка: на стр. 22 представлен спектр ди-о-хинона (это соединение **25**), которое ошибочно названо соединением **19**.

5. Отзыв доктора химических наук, профессора **Милаевой Елены Рудольфовны**, заведующего кафедрой Медицинской химии и тонкого органического синтеза МГУ им. М.В. Ломоносова и кандидата химических наук **Тюрина Владимира Юрьевича**, доцента лаборатории биоэлементоорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова. Отзыв на автореферат положительный. В отзыве отмечается, что «По своей актуальности, новизне, объёму проведённых исследований и достигнутым результатам диссертационная работа Куропатова Вячеслава Александровича «Стерически экранированные о-хиноны с азот- и серосодержащими гетероциклами и металлокомплексы на их основе. Методы получения и свойства» соответствует требованиям, п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК

Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени доктора химических наук, является законченной научной работой, выполненной на современном научном уровне, а её автор, Куропатов Вячеслав Александрович заслуживает присвоения ученой степени «доктор химических наук» по специальностям 02.00.03 - органическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений». В качестве замечания указано: Отсутствует объяснение характера приведённой на рис. 3 кривой ЦВА, полученной для о-хинона **19**. Автор никак не комментирует возможный механизм редокс-процессов и природу образующихся при этом частиц.

6. Отзыв доктора химических наук **Бодрикова Ивана Васильевича**, профессора, заслуженного профессора Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (НГТУ), лауреата государственной премии СССР. Отзыв на автореферат положительный. В отзыве отмечается, что «По степени научной новизны, достоверности и по количеству публикаций в ведущих научных журналах представленная диссертация вполне соответствует п.п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а Куропатов Вячеслав Александрович заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки)». В качестве замечания указано, что «к сожалению, в автореферате не объясняется причина высокой стабильности, казалось бы, напряженной структуры соединения **12**. Судя по автореферату, не проведены химические реакции и квантово-химические исследования, которые могли бы более детально характеризовать свойства и стабильность четырёхчленного дитиетного цикла.».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующих отраслях науки, а именно в области органической и элементоорганической химии, обосновывался их

публикационной активностью в области органической и/или элементоорганической химии и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые методики синтеза новых стерически экранированных о-хинонов с аннелированными 1,3-тиазольными, 1,3-имидазольными и 1,3-дитиольными циклами, новые методики получения донорно-акцепторных триад на основе о-хинонов и тетратиафульваленов.;

предложены механизмы, объясняющие особенности аннелирования гетероциклов к 4,5-положениям стерически экранированных о-хинонов;

доказана эффективность использования солей двухосновных дитиокислот в качестве прекурсоров при получении тетратиафульваленовых и гомологичных им производных. Доказана возможность синтеза молекулярных магнетиков и люминесцентных материалов на основе комплексов Ln(III) с редокс-активными триадами на основе стерически экранированного о-хинонов и тетратиафульвалена;

новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что составные части триады в аннелированных системах о-хинон-тетратиафульвален-о-хинон сохраняют свои базовые характеристичные свойства, типичные для о-хинонов и тетратиафульваленов, соответственно;

применительно к проблематике диссертации эффективно использован комплекс современных физических методов исследования: ЭПР спектроскопия в растворе и в твердой фазе, спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{31}P , метод измерения статической и динамической магнитной восприимчивости, УФ-спектроскопия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ - при описании полученных новых соединений;

изложены факторы, влияющие на характер обменных взаимодействий между

координационно-активными центрами в донорно-акцепторных триадах, связанных посредством тетратиафульваленового и п-фенилен-расширенного тетратиафульваленового мостика;

раскрыты механизмы включения/выключения молекулярного магнетизма в комплексах Dy(III) с триадой о-хинон-п-фенилен-расширенный тетратиафульвален-о-хинон и её дивосстановленной дипротонированной формой;

изучена зависимость между величиной энергетической щели между граничными орбиталями в аннелированных триадах акцептор-донор-акцептор от природы донорного фрагмента и от валентного состояния акцепторного фрагмента;

проведена модернизация существующих методов синтеза безводных тетратиаооксалатов и тетратиаотерефталатов щелочных металлов в применении к получению граммовых количеств.

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

разработаны новые методики синтеза новых производных стерически экранированных о-хинонов и тетратиафульваленов;

определены редокс-характеристики триад акцептор-донор-акцептор на базе аннелированных систем о-хинон-тетратиафульвален-о-хинон;

создана база данных констант СТВ на магнитных ядрах гетероциклов в парамагнитных производных о-хинонов с аннелированными 1,3-дитиольными, 1,3-тиазольными и 1,3-имидазольными гетероциклами, позволяющая осуществлять корректное отнесение констант СТВ с конкретными ядрами;

представлены предложения по использованию замещённых о-хинонов в конструировании полифункциональных координационно-способных систем.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты были получены с использованием современного оборудования, для установления структуры синтезированных соединений, а также интермедиатов реакций, использовался комплекс современных

физических методов исследования: ЭПР спектроскопия (в том числе, с использованием изотопного обмена), спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{31}P (включая двумерную), измерения магнитной восприимчивости (статические и динамические), УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ;

теория, лежащая в основе механизмов получения новых функционализированных производных о-хинонов и их металлокомплексов, согласуется с основными представлениями в области элементоорганической и органической химии;

идея базируется на обобщении опыта в области функционализации стерически экранированных о-хинонов;

использовано сравнение авторских данных и данных, представленных в научной литературе;

установлено согласие данных, полученных различными методами;

использованы современные методики сбора и обработки научной информации, включая поисковую систему SciFinder.

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.

Личный вклад автора состоит в анализе и систематизации литературных данных по теме исследования, в постановке экспериментов и синтезов, в регистрации, обработке и расшифровке спектров ЭПР, а также ЯМР- и УФ-спектров реакций и их продуктов, в обработке, анализе и систематизации полученных результатов, написание научных статей и докладов; подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с соавторами публикаций.

Диссертационная работа Куропатова Вячеслава Александровича по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и объему полностью соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о

порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач в области синтеза функционализированных производных стерически экранированных о-хинонов в аннелированных азот- и серосодержащими гетероциклами, триад акцептор-донор-акцептор на базе о-хинонов и тетратиафульваленов, а также металлокомплексов с данными лигандами, что имеет существенное значение для развития теории и практики органической и элементоорганической химии, а также при создании магнетоактивных и люминесцентных материалов, а ее автор – Куропатов Вячеслав Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

На заседании 31 января 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Куропатову Вячеславу Александровичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов по специальности 02.00.03 – органическая химия и 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 - 20, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета



Фёдоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета



Гущин Алексей Владимирович

31 января 2019 г.