

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Малеевой Алевтины Игоревны

«Получение фенильных производных сурьмы(V) и висмута(V) с некоторыми непердельными карбоновыми кислотами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

Диссертационная работа Малеевой А.И. является актуальным исследованием в области химии органических производных сурьмы и висмута, развиваемой на кафедре органической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, в том числе карбоксилатных производных сурьмы и висмута. Это направление представляет один из динамично развивающихся разделов современной элементоорганической химии. Перспективным классом являются карбоксилаты и дикарбоксилаты Sb(V) и Bi(V), они легко получаются, хорошо растворяются в органических растворителях, термически стабильны, устойчивы к влаге и кислороду воздуха. Данные соединения находят применение в тонком органическом синтезе как реагенты окисления спиртов и гликолей, *O*-, *C*-, *N*-фенилирования спиртов, фенолов, кетонов, аминов, для получения лекарственных препаратов, биоцидных полимеров.

Актуальным является исследование синтеза производных сурьмы и висмута с непердельными карбоновыми кислотами в плане возможности использования их для получения прозрачных металлосодержащих пластиков, защитных металлосодержащих органических стекол.

Степень разработанности темы. Синтетические методики получения дикарбоксилатов трифенилсурьмы и -висмута ранее были разработаны, но круг известных непердельных карбоксилатов этих металлов был ограничен несколькими акрилатами, метакрилатами и винилбензоатами. Свойства полученных на их основе полимеров практически не были исследованы из-за их плохой растворимости.

Целью данной диссертационной работы было получение новых карбоксилатных и дикарбоксилатных производных сурьмы(V) и висмута(V) с непердельными карбоновыми кислотами, установление их строения, на примере кротонатов изучение устойчивости при нагревании и облучении, исследование возможности получения на их основе металлосодержащих прозрачных полиметилметакрилата и полистирола.

Для решения задач в ходе выполнения диссертационной работы автор использовала методы металлоорганического синтеза ЭОС V группы, физико-химические методы анализа и исследования строения металлоорганических соединений. В результате

автор вынесла на защиту такие положения, как выбор условий синтеза новых дикарбоксилатных производных трифенилсурьмы (трифенилвисмута) с непредельными кислотами, модернизация известных методов; влияние строения полученных МОС на параметры ИК-, ЯМР-спектров, устойчивость к действию тепла и света, скорость полимеризации метилметакрилата и стирола, условия получения сурьма- и висмутсодержащих прозрачных полимеров, поглощение рентгеновского излучения полученными полимерными материалами.

Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и состоит из введения, глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 141 ссылку. Работа содержит 27 таблиц и 37 рисунков, 16 приложений.

Первая глава включает литературный обзор (24 стр.), в котором описываются основные методы синтеза производных триарилсурьмы и -висмута с остатками минеральной или карбоновой кислоты, монокарбоксилатных производных тетраарилсурьмы. Проанализированы области применения металлоорганических соединений сурьмы и висмута указанных типов в областях, близких направлению исследований диссертации, особенно в радикальных реакциях с участием соединений сурьмы и висмута и получения металлосодержащих мономеров. Глава компактно написана, снабжена понятными схемами, включает 79 ссылок на оригинальные работы и обобщает научные публикации с 1940 года.

Во второй главе на 68 страницах приведены и обсуждены результаты исследований диссертанта. Рассмотрено влияние металла, строения кислоты и пероксидов на синтез соединений $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ и $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$, $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CR}$. Полученные соединения исследованы методами РСА, ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа, проведено сравнение устойчивости дикротонатов трифенилсурьмы (-висмута) при нагревании и облучении. Исследован фотораспад МОС сурьмы и висмута в присутствии спиновых ловушек. Получены металлосодержащие полимеры на основе полиметилметакрилата и полистирола, для них определен остаточный мономер, оценена молекулярная масса металлосодержащего ПММА. Изучена полимеризация ММА в присутствии Bi-содержащих фотоинициаторов, определено поглощение рентгеновского излучения полученных металлосодержащих полимеров, проведено сравнение светопропускания их.

В целом анализ главы «Обсуждение результатов» производит впечатление цельного научного исследования. Полученные результаты являются новыми и достоверными. Они имеют высокую теоретическую ценность для элементоорганической химии сурьмы и висмута. Практическую важность для металлоорганического синтеза могут иметь предложенные методики синтеза новых металлоорганических соединений. Методики

получения Sb- и Bi-содержащих полимеров могут иметь практическое значение для изготовления металлонаполненных органических стекол, обладающих прозрачностью и рентгенозащитными свойствами, получения полимерных фоторезистов.

В экспериментальной части (третья глава диссертации) подробно на 43 страницах описаны методики синтеза металлоорганических соединений сурьмы и висмута, а также металлосодержащих полимеров с указанием их физических, физико-химических и спектральных характеристик.

Список цитированной литературы свидетельствует о хорошей литературной проработке материала; число источников за последние 5 лет составляет 13,5 %.

Обоснованность и достоверность полученных автором результатов и выводов не вызывает сомнения, так как использованы современные физико-химические методы анализа, в том числе ИК-, УФ-, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии, элементный анализ, совмещенный ТГ-ДСК анализ, РСА. Результаты опубликованы в 6 научных статьях рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, прошли всестороннюю апробацию на международных и всероссийских конференциях профильного направления.

Выводы диссертации обоснованы и соответствуют содержанию работы.

При прочтении диссертации возник ряд замечаний и предложений. Следует отметить, что содержание литературного обзора охватывает преимущественно получение карбоксилатов тетрафенилсурьмы и дикарбоксилатов трифенилсурьмы. В соответствии с названиями параграфов 3.1 «Синтез производных типа R_3MX_2 ($\text{M} = \text{Sb, Bi}$; $\text{R} = \text{Ar}$; $\text{X} =$ остаток минеральной или карбоновой кислоты) и 3.2 «Синтез производных типа R_4MX ($\text{M} = \text{Sb, Bi}$; $\text{R} = \text{Ar}$; $\text{X} =$ остаток минеральной или карбоновой кислоты) желательно было бы расширить ряды арильных соединений в целом, и в частности в схемах реакций (4, 10, 12, 17) конкретизировать арильный заместитель при атоме сурьмы. На стр. 11 (схема реакции 4) указано, что «одним из первых методов синтеза производных трифенилсурьмы и трифенилвисмута с минеральными и органическими кислотами был синтез из дигалогенидов с участием солей серебра в качестве окислителей». Однако, это классическая реакция обмена, обсуждаемая в монографии К.А. Кочешкова, А.П. Сколдинова, Н.Н. Землянского. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут – М.: Наука, 1976. – С. 333. (Литература, ссылка [1]). Кроме того, желательно придерживаться единообразия в написании карбоксилатной группы (например, реакции 13–23): O_2CR , как указано в названиях параграфов данной работы.

На стр. 36. автор пишет: «При синтезе дикарбоксилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута с карбоновыми кислотами, находящимися в жидком агрегатном состоянии

(винилуксусная) брали 3-х кратный избыток кислоты вместо необходимого 2-х кратного. Правильнее говорить не двукратный избыток, а двукратное количество кислоты. Далее по тексту работы: «Твердые карбоновые кислоты имеют схожую с продуктом реакции растворимость, и их отделение является более трудной задачей, поэтому брали необходимый 2-х кратный избыток кислоты». Однако, в методиках синтеза ди(винилацетатов) трифенилсурьмы и -висмута мольное соотношение трифенилсурьмы, -висмута и кислоты 1:2, а дициннаматов трифенил-, три-*p*-толилсурьмы, дикротоната трифенилсурьмы и ди-*m*-нитроциннамата, ди-*p*-метоксициннамата, *бис*-2-фурилакрилата трифенилвисмута – 1:2,5.

Приведенные в тексте отзыва замечания не носят принципиального характера и не снижают научной значимости данной работы. Текст диссертации изложен грамотно, на высоком научном уровне, аккуратно оформлен и практически не содержит опечаток.

Представленные в работе данные убедительны, выводы сформулированы аргументированно, основное содержание работы опубликовано в 6 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, кроме того опубликовано 27 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Автореферат соответствует диссертации и полностью отражает ее содержание.

На основании изложенного выше считаю, что диссертация Малеевой Алевтины Игоревны «Получение фенильных производных сурьмы(V) и висмута(V) с некоторыми неперелеченными карбоновыми кислотами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений является завершенной научно-квалификационной работой, содержит важное для развития химии элементоорганических соединений решение задач изучения строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений и направленного синтеза соединений с практически важными свойствами или новыми структурами, в данном конкретном случае для создания новых металлосодержащих полимеров. Полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п.1 (синтез, выделение и очистка новых соединений), п.6 (выявление закономерностей типа «структура – свойство») и п.7 (выявление практически важных свойств элементоорганических соединений) паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа отвечает требованиям к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор Малеева Алевтина Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой химии, профессор кафедры химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Благовещенский государственный педагогический университет», доктор химических наук (02.00.08 - химия элементоорганических соединений), доцент

 Егорова Ирина Владимировна

07.12.2020 г.

Тел. 89246735239, bgpu.chim.egorova@mail.ru

Подпись Егоровой И.В.  заверяю

Проректор по учебной работе

ФГБОУ ВО «БГПУ»  Попова М.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Благовещенский государственный педагогический университет» (ФГБОУ ВО «БГПУ») г. Благовещенск Амурской области, 675000, ул. Ленина, д. 104, Тел./факс (4162) 52-41-64, E-mail: rektorat@bgpu.ru, <http://www.bgpu.ru>