

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Южно-Уральский

государственный университет (национальный
исследовательский университет)»

Россия, 454080 Челябинск, проспект Ленина, 76



А.Л. Шестаков

11 2020 г.

Отзыв

ведущей организации – Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» на диссертацию Малеевой Алевтины Игоревны «Получение фенильных производных сурьмы(V) и висмута(V) с некоторыми непердельными карбоновыми кислотами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа А.И. Малеевой выполнена в развитие проводимых на кафедре органической химии Национального исследовательского Нижегородского государственного университета систематических исследований по химии сурьма- и висмуторганических соединений. Работа посвящена поиску методов синтеза новых фенильных производных сурьмы(V) и висмута(V) с непердельными карбоновыми кислотами и получением полистирола и полиметилметакрилата с добавками этих соединений.

Карбоксилаты и дикарбоксилаты Sb(V) и Bi(V) легко получают, хорошо растворяются в органических растворителях, термически стабильны, устойчивы к влаге и кислороду воздуха. Они находят применение в тонком органическом синтезе как реагенты окисления спиртов и гликолей, O-, C-, N-фенилирования спиртов, фенолов, кетонов, аминов, для получения лекарственных препаратов, бицидных полимеров. Актуальным является исследование синтеза производных сурьмы и висмута с непердельными карбоновыми кислотами в плане возможности использования их для получения прозрачных металлодержащих пластиков, защитных металлодержащих органических стекол.

Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 27 таблиц, 37 рисунков и 16 приложений. Работа имеет классическое построение и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 141 наименования.

Анализ литературных данных касается вопросов синтеза и анализа металлоорганических соединений сурьмы и висмута, а также способов получения полимерных материалов на их основе.

Вторая глава работы посвящена обсуждению результатов, полученных диссертантом. В трех разделах этой главы, изложенных на 68 страницах, обсуждаются методы синтеза новых соединений преимущественно методом

окислительного присоединения. Эта глава насыщена фактическим материалом. Автор прекрасно овладел тонкостями современных методов исследования на высококлассном оборудовании, включая ГЖХ, ГПХ, ЯМР, ИК, УФ, РСА.

Диссертантом получены 13 новых дикарбоксилатных $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ и 2 карбоксилатных $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CR}$ производных сурьмы и висмута с неопределенными карбоновыми кислотами (кротоновой, коричной, мета-нитрокоричной, параметоксикоричной, фурилакриловой, сорбиновой, винилуксусной) с выходами 40-90%. Определена зависимость методики синтеза от природы металла и строения карбоновой кислоты.

Установлено, что полученные МОС имеют искаженное тригонально-бипирамидальное или тетрагонально-пирамидальное строение. Выявлены структурные отличия соединений висмута и сурьмы по эффективности бидентатного связывания карбоксилатных лигандов с металлом, по характеру взаимного расположения двойных связей $\text{C}=\text{C}$ карбоксилатных фрагментов соседних молекул.

Показано, что при нагревании дикротоната трифенилвисмута плавление сопровождается восстановительным распадом $\text{Bi(V)} \rightarrow \text{Bi(III)}$ с выделением фенолкротоната, тогда как дикротонат трифенилсурьмы является плавится без разложения.

Установлено, что при действии рассеянного света дикарбоксилаты трифенилвисмута в отличие от аналога сурьмы подвергается фоторазложению, а образующиеся фенильные радикалы фиксируются спиновыми ловушками и вызывают полимеризацию мономеров (ММА, стирол).

Полимеризацией ММА и стирола с добавками дикротонатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута получены прозрачные металлосодержащие органические стекла, проявляющие рентгенопоглощающие свойства. Эффективность поглощения пропорциональна концентрации МОС в полимере и возрастает от Sb к Bi .

Диссертант активно применяла физико-химические методы анализа строения полученных металлоорганических соединений. Результаты РСА, ЯМР, ИК у автора - не поверхностная констатация фактов, это глубокий анализ, выявление закономерностей влияния состава на характеристики строения и свойств.

Логично связаны друг с другом части диссертации, касающиеся данных ЯМР, РСА, ИК с данными терм устойчивости, фиксации радикальных частиц при облучении светом, термо- и полимеризации, изучения металлосодержащих полимеров. Каждый раздел предварен постановкой задачи и кратким обоснованием актуальности ее. Все разделы продолжают и развивают главную тему диссертации.

К важным результатам автора можно отнести измерение межмолекулярных контактов двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул, и сравнение их величин у разных карбоксилатов. Найдены особенности упаковки молекул, таких как трифенильные производные кротоновой, акриловой, метакриловой кислот, когда кратные $\text{C}=\text{C}$ связи находятся непосредственно друг под другом и параллельно, расстояния эти составляют 3.64-3.67 Å. Такое расположение молекул может способствовать реакции полимеризации в кристаллах. В отличие от этого ряд выявленных межмолекулярных контактов $\text{C}\dots\text{C}$ и $\text{C}\dots\text{H}$, описанных в работе и показанных на рисунках 6-13, представляются малозначимыми.

В разделе 4.2.2. автором проанализированы ИК спектры полученных МОС и показано, что данные по волновым числам симметричных и антисимметричных валентных колебаний группы $C=O$ могут служить хорошим показателем для определения характера связывания атома металла с карбоксилатными лигандами. Если разница в значениях частот поглощения этих колебаний больше 200 см^{-1} , то характер связывания монодентатный, а если меньше – то бидентатный. Конечно, характер связывания надежно подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, однако, не для всех исследуемых соединений получается вырастить монокристалл хорошего качества и провести структурные исследования, и в этих случаях данные ИК спектроскопии оказываются очень полезными.

Несомненную ценность представляет проведенный автором тщательный анализ результатов ^{13}C ЯМР спектроскопии синтезированных металлоорганических соединений. На основе собранного материала ей удалось составить общую картину по химсдвигам каждого углеродного атома в орто, мета, пара, ипсо- положениях фенильных колец, а также в пропеноатных фрагментах, присутствующих во всех продуктах. Использование этого материала позволит в дальнейшем обеспечить надежность отнесения каждого из многочисленных сигналов ЯМР спектров, обнаружить посторонние сигналы за счет возможных примесей, сопутствующих продуктов. Но в связи с этим обращает на себя внимание данные фурилакрилатных комплексов. Они заметно отличаются от всех других, и это требует пояснений.

Хорошее впечатление производит описанное сравнение термической устойчивости дикротонов трифенилвисмута и –сурьмы в разделе 4.5. Высокая стабильность производного сурьмы по сравнению с висмутовым аналогом надежно подтверждена различными способами, в том числе дифференциальной сканирующей калориметрией, термогравиметрией, но автор пошла дальше и сформулировала свои представления о схеме распада, провела эксперименты по ампульному разложению образцов и зафиксировала ожидаемые продукты качественно и количественно.

Первое замечание по данной главе касается метакрилата и кротоноата тетрафенилсурьмы, синтез и изучение строения которых составляет часть диссертационной работы. Если трифенильные производные представлены широким набором кислот (15 соединений, в т.ч. 13 новых), и по этому классу обсуждаются новые данные по синтезу, изучению строения и химических свойств, то производные тетрафенилсурьмы представлены только 2 соединениями, которые синтезированы, но свойства их почти не изучались. Поэтому можно было их не включать в диссертацию.

Второе замечание касается выбора базовой неперекисной карбоновой кислоты – кротоновой. Именно с ней получено большее количество результатов в работе. А ведь кротоны не обладают терминальной $C=CH_2$ связью и должны быть малоактивны в реакциях полимеризации, вот почему стоило бы сосредоточить внимание на производных более склонных к полимеризации α - а не β -замещенных акриловой, если рассматривать применение в области полимеров.

Экспериментальная часть, занимающая 21 стр., содержит полные методики синтеза и анализа соединений, их спектральные характеристики (ИК, масс-, 1H , ^{13}C ЯМР спектры). Также представлены способы очистки использованных в работе растворителей и реагентов. Дополнительно в качестве полезных приложений автор привела ЯМР спектры всех синтезированных металлоорганических соединений.

В качестве замечаний по описанию экспериментов можно отметить следующие.

1. В разделе 4.13., посвященном поглощению рентгеновских лучей металлодержащими полимерами, отсутствует данные, на каком именно приборе и каким специалистом проводились эксперименты.

2. Из описания результатов изучения светопропускания хорошо заметна более низкая поглощающая способность Sb-органического полимера, и это важно для практики. Однако возникли следующие замечания. Во-первых, почему в качестве подложки брали лавсан, и не вносил ли материал подложки вклад в спектр пленки. Во-вторых, при определении толщины тонкой полимерной пленки использование микрометра может давать значительную погрешность.

Безусловно, перечисленные замечания не снижают высокой научной ценности представленных автором результатов, как в теоретическом, так и в практическом плане.

Существенных замечаний к оформлению работы нет. Опечаток мало. Текст диссертации изложен ясно и грамотно. Все таблицы и рисунки пронумерованы и по тексту даются ссылки на эти номера. Представленные в работе данные убедительны, выводы сформулированы аргументированно, основное содержание работы опубликовано в 6 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и 27 тезисах докладов Всероссийских и Международных конференций.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию при проведении научных исследований и чтении курсов лекций студентам и аспирантам в следующих организациях: МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет, Казанский федеральный университет, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Дальневосточный федеральный университет, Благовещенский государственный педагогический университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Н. Новгород).

Полученные в диссертационной работе результаты обладают высокой значимостью для развития химии элементоорганических соединений сурьмы и висмута. Результаты 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.

Надежность полученных автором работы экспериментальных данных сомнений не вызывает. Все выводы и заключения автора базируются на полученном экспериментальном материале с применением современных методов и хорошо аргументированы.

Текст автореферата соответствует и достаточно полно отражает содержание диссертации.

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).

Отзыв подготовлен Владимиром Викторовичем Шарутиным доктором химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, профессором, Заслуженным деятелем науки, главным научным сотрудником УНИД.

Отзыв на диссертационную работу Малеевой А.И. рассмотрен, обсужден и единогласно принят на научном семинаре кафедры теоретической и прикладной химии 25.11.2020 г., протокол № 2.

Зав. кафедрой теоретической и прикладной химии,
доктор химических наук, профессор _____ О.К. Шарутина

Главный научный сотрудник Управления научной и
инновационной деятельности,
доктор химических наук, профессор _____ В.В. Шарутин

Верно
Ведущий документод
О.К. Шарутина

