

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Пупковой Юлии Олеговны

«ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТААРИЛСУРЬМЫ И ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

В последнее время химия ароматических производных сурьмы(V) интенсивно развивается в связи с расширением областей их практического применения. Данные соединения широко применяются в органическом синтезе в качестве катализаторов для создания связей O–C, N–C, P–C и в синтезе высокомолекулярных соединений в качестве компонентов инициирующей системы и сомономеров. Также имеются данные о биологической активности данных соединений при лечении различных видов онкологических заболеваний и лейшманиоза. Кроме того, арильные соединения проявляют фотокatalитическую активность при разложении таких красителей, как метиленовый синий, метиловый фиолетовый и метиловый оранжевый, следовательно, могут использоваться при решении проблемы загрязнения окружающей среды. Исследованные Пупковой Ю.О. реакции пента- и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами приводят к образованию соединений различного строения и, соответственно, обладающих разными химическими, физическими и физико-химическими свойствами. До настоящей работы не проводилось систематического изучения реакций арильных соединений сурьмы(V) с различными полифункциональными соединениями. В связи с этим, актуальность выбранных объектов исследования не вызывает сомнений.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 127 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, состоящего из 193 источников, включая собственные публикации соискателя. Работа включает 4 таблицы, 43 рисунка и 84 схемы.

Во **введении** сформулирована актуальность темы, цель и задачи диссертационной работы, положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость.

Литературный обзор занимает 28 страниц и состоит из двух частей. Первая часть представляет собой анализ публикаций российских и зарубежных авторов, посвященных описанию реакций три- и пентаарилсурьмы (дигалогенидов триарилсурьмы и галогенидов тетраарилсурьмы) с различными полифункциональными соединениями и особенности их протекания в зависимости от строения субстратов. Вторая часть затрагивает наиболее значимые области применения арильных соединений сурьмы(V), таких, как синтез высокомолекулярных соединений, тонкий органический синтез (приводятся реакции, в которых задействованы исследуемые соединения в качестве катализаторов), фотокаталитическая активность (приводятся наименования клеточных линий, оценка токсичности исследуемых соединений), применение арильных соединений сурьмы в качестве анион-связывающих реагентов и сенсоров. В конце литературного обзора сформулирован вывод, обосновывающий необходимость продолжения исследований в данном направлении.

Раздел «**Обсуждение результатов**» (Глава 2) изложен на 57 страницах и состоит из трех частей. В первой части представлены полученные автором результаты проведенных реакций окислительного присоединения трифенил-, три-*пара*-толил-, три-*мета*-толил-, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,3-, 2,6- и 3,4-дигидроксибензойными кислотами. Приводятся характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах, данные рентгеноструктурных исследований, описаны особенности строения продуктов реакций. Также обосновывается направление протекания некоторых реакций с помощью DFT-расчетов. Во второй части приводятся реакции пентафенилсурьмы с гидроксибензойными кислотами, дикарбоновыми кислотами и полифункциональными гетероциклическими кислотами (производные пиридина и пиrimидина), приводятся характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах, данные рентгеноструктурных исследований. Третья часть посвящена оценке практической значимости полученных результатов, а именно, оценивается фотокatalитическая активность продуктов реакций окислительного присоединения и производных сурьмы(V) с гетероциклическими кислотами на примере фотодеструкции красителя метиленового синего. Установлено, что в присутствии большинства исследуемых соединений концентрация красителя снижается и большинство из исследуемых соединений сохраняют фотокаталитическую активность на протяжении нескольких циклов фотодеструкции. Приводится предполагаемый механизм фотокатализа.

В разделе «**Экспериментальная часть**» приведены методики синтеза 36 новых соединений, полученных автором, данные ИК-, ЯМР-спектроскопии, параметры кристаллической упаковки.

В **заключении** сформулированы выводы по диссертационной работе на основании проведенных исследований, которые вполне логичны и обоснованы.

Список литературы, включающий 193 наименований работ российских и зарубежных авторов, оформлен по правилам ГОСТ, предъявляемым к диссертационным работам.

Научная новизна работы и практическая ценность заключаются в следующем:

- впервые детально исследованы реакции трифенил-, три-*пара*-толил-, три-*мета*-толил-, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с дигидроксибензойными кислотами в присутствии пероксида водорода и обнаружено, что строение продуктов реакций окислительного присоединения зависит как от природы арильного радикала при атоме сурьмы, так и от строения кислоты;
- впервые изучены процессы взаимодействия пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной и 3,5-динитросалициловой кислотами и показано, что в зависимости от ряда факторов могут быть получены моно- и биядерные производные сурьмы;
- обнаружено, что строение продукта реакции пентафенилсурьмы с 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-дигидроксибензойными кислотами зависит от расположения гидроксильных групп в бензольном кольце относительно друг друга;
- установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с рядом дикарбоновых кислот в ароматических растворителях приводит к образованию карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) вне зависимости от мольного соотношения реагентов;
- найдено, что в результате реакций пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой и 1,2-карборанилдикарбоновой кислотами происходит декарбоксилирование одной из карбоксильных групп с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы;
- впервые синтезированы два соединения, содержащих четыре фрагмента Ph₄Sb, по реакциям сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с йодом и пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-ベンзолтетракарбоновой кислотой;
- показано, что в продуктах реакций пентафенилсурьмы с карбоновыми кислотами, содержащими пиридиновый или пиrimидиновый цикл, имеется дополнительная координация атома сурьмы с атомом азота гетероцикла, в результате чего координационное число атома сурьмы повышается до 6;

- найдено, что продукты реакций окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами и реакций дефенилирования пентафенилсурьмы полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложению красителя метиленового синего;
- автором синтезированы 36 новых сурьмаорганических соединений, структура которых установлена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Полученные данные содержат важную информацию для дальнейших исследований в области химии элементоорганических соединений. Достоверность результатов и выводов диссертационной работы Пупковой Ю.О. не вызывает сомнений, поскольку в ходе выполнения исследования были использованы современные физико-химические методы.

Однако, при детальном изучении диссертационной работы и автореферата Пупковой Ю.О. возникли следующие замечания и уточняющие вопросы:

1. На титульном листе диссертации (Челябинск) и автореферата (Нижний Новгород) имеется отличие в наименовании города, где выполнена работа.
2. При описании структуры диссертации, как в автореферате, так и в диссертационной работе, автор использует название раздела «выводы», хотя, как принято на настоящий момент, и как написано в самой диссертации автором работы, данный раздел, содержащий выводы по диссертационной работе, называется «Заключение».
3. По самому тексту, как диссертации, так и автореферата, есть незначительные грамматические ошибки и опечатки. Наряду с сокращениями на русском языке, в некоторых случаях данные обозначения приводятся на английском языке (например, для ЯМР и ДМСО используются также NMR и DMSO (стр. 95 диссертации).
4. Цель работы может быть сформулирована более конкретно, так как «исследование» не может быть целью научной работы.
5. В схемах, как литературного обзора, так и раздела «Обсуждение результатов» встречаются неточности в написании химических и структурных формул соединений. Так, например, на схеме 1.1 (стр. 8 диссертации) изображен скорее всего (по представленной структурной формуле) геминальный, а не вицинальный диол, а на схеме 1.8 (стр. 11 диссертации) у 5-бром-2-метоксифенила отсутствует один атом водорода в ароматическом фрагменте.

6. Хотелось бы также видеть нумерацию соединений в схемах, что значительно бы облегчило восприятие представленного научного материала.
7. Также следует расшифровывать используемые сокращения для радикалов в каждой схеме (например, для R в схеме 2.20 на стр. 64 диссертации), так как автор делает научные выводы, основываясь на природе заместителей в используемых субстратах.
8. Не очень удачным является использование аббревиатуры «R» для обозначения бирадикалов в схеме 2.19 (стр. 64 диссертации).
9. По «Экспериментальной части» - автор пишет, что спектры ЯМР были сняты с использованием внутреннего стандарта – ТМС. Действительно ли тетраметилсилан добавлялся в каждую ампулу при снятии спектров? Кроме этого, в «Экспериментальной части» автор пишет, что спектры ЯМР были зарегистрированы только при использовании ДМСО-d₆, в качестве растворителя, в то время как на стр. 98 диссертации приводятся спектры, записанные в дейтерированном хлороформе.

Следует отметить, что отмеченные недостатки и возникшие у оппонента вопросы и замечания не умаляют достоинства проведенного исследования и не могут повлиять на общее положительное впечатление о данной диссертационной работе Пупковой Ю.О.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Пупковой Ю.О. является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы были представлены на 8 российских и международных конференциях и отражены в 19 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, из них 17 – в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и 9 – в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Выполненное исследование и полученные результаты соответствуют пунктам: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений, 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений, 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов диссертационная работа Пупковой Юлии Олеговны «Особенности

взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами» соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор Пупкова Юлия Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

Яхваров Дмитрий Григорьевич
доктор химических наук, профессор РАН.
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". Лаборатория
металлоорганических и координационных
соединений, главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией.
02.00.04 – физическая химия (химические
науки)

15 июня 2021 г.

Контактная информация:
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8
+7 917 2509195, yakhvar@iopc.ru

