

ОТЗЫВ

официального оппонента Салина А.В. на диссертационную работу Пупковой Юлии Олеговны «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

В последние годы химия сурьмаорганических соединений привлекает большое внимание исследователей в связи с возможностью их практического применения в промышленности и медицине. Хорошо известны химиотерапевтические свойства органических соединений сурьмы, поэтому не прекращается поиск новых представителей, обладающих селективным цитотоксическим действием. Производные сурьмы на основе непредельных карбоновых кислот нашли применение в синтезе высокомолекулярных соединений. Карбоксилаты тетра- и триарилсурьмы являются катализаторами реакций, ведущих к образованию новых связей углерод-гетероатом. Недавно у карбоксилатных комплексов сурьмы была обнаружена фотокаталитическая активность, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных реагентов, ускоряющих разложение органических загрязнителей в окружающей среде. В этой связи диссертационная работа Пупковой Юлии Олеговны, посвященная исследованию особенностей взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами, несомненно, является актуальной.

Следует отметить, что до исследований диссертанта в литературе практически не было работ, посвященных реакциям присоединения пента- и триарилсурьмы к полифункциональным карбоновым кислотам, таким как гидроксibenзойные кислоты и гетероциклические карбоновые кислоты, что обуславливает **научную новизну** диссертационной работы. Такие реакции интересны тем, что могут приводить к образованию продуктов различного строения в зависимости от подвижности атомов водорода в функциональных группах, а многообразие структур расширяет спектр практически полезных свойств данных соединений.

Диссертационная работа Пупковой Ю.О. имеет традиционную структуру, она изложена на 128 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, насчитывающего 193 источника. Диссертация включает 4 таблицы и 43 рисунка.

Во введении сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В литературном обзоре в лаконичной форме рассмотрены особенности взаимодействия три-, пентаарилсурьмы и дигалогенидов триарилсурьмы с полифункциональными соединениями, проанализированы особенности строения образующихся продуктов. Во второй части литературного обзора рассмотрены области применения арильных соединений сурьмы(V), определяющие их практическую значимость. Автором отмечается, что систематического изучения реакций три- и пентаарилсурьмы с полифункциональными соединениями в литературе не проводилось. Имеющиеся единичные примеры свидетельствуют о том, что реакции могут протекать как по одной более активной функциональной группе, так и по двум группам одновременно, при этом наблюдается образование биядерных, полиядерных, циклических продуктов, в которых лиганды могут выполнять различные структурные функции. Представленный литературный обзор демонстрирует компетентность автора в тематике проводимого исследования, активно цитируются работы отечественных и зарубежных ученых, опубликованные за последние пять-десять лет.

Далее идет обсуждение собственных результатов автора по исследованию реакций пента- и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами. В реакциях триарилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами в присутствии окислителя выявлено существенное различие в структуре образующихся комплексов. Так, 2,3- и 2,6-дигидроксибензойные кислоты проявляют себя как монофункциональные соединения, образуя дикарбоксилаты триарилсурьмы, а 3,4-дигидроксибензойная кислота выступает в качестве дигидроксибензола, давая тетраядерный макроцикл. Для объяснения направления протекания реакций были привлечены квантово-химические расчеты.

Показано, что строение комплексов пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной кислотой зависит от условий проведения реакций: при проведении реакции при комнатной температуре замещается атом водорода только в карбоксильной группе, а при нагревании реакция протекает с участием и карбоксильной, и гидроксильной групп.

Специфическим образом протекает взаимодействие пентафенилсурьмы с 3,5-динитросалициловой кислотой, приводящее к образованию ионного комплекса с тетрафенилстибониевым катионом и анионом, включающим шестичленный металлоцикл.

Показано, что строение продуктов взаимодействия пентафенилсурьмы и дикарбоновых кислот зависит от природы кислоты и мольного соотношения реагентов. Для янтарной кислоты были получены два типа комплексов: сукцинат *бис*(тетрафенилсурьмы), а также кислый сукцинат тетрафенилсурьмы. Ацетилендикарбоновая и карборанилдикарбоновая кислоты дают монокарбоксилаты тетрафенилсурьмы за счет декарбоксилирования. Установлено, что в реакции 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с пентафенилсурьмой вне зависимости от мольного соотношения в комплексообразовании участвуют все четыре карбоксильные группы.

Показано, что реакции пентафенилсурьмы с гетероциклическими карбоновыми кислотами, в составе которых присутствует пиридиновый или пиримидиновый цикл, приводят к образованию комплексов, имеющих координационную связь Sb–N.

Несомненным достоинством работы является то, что для всех синтезированных 36 ранее неизвестных сурьмаорганических соединений получены данные рентгеноструктурного анализа, что не оставляет сомнения в их структуре, состав соединений подтвержден элементным анализом.

Комплексный характер проведенного исследования обусловлен тем, что помимо синтеза указанных выше комплексов автором проведено изучение фотокаталитической активности дикарбоксилатов триарилсурьмы на примере разложения красителя метиленового синего. Каталитическая активность оценивалась путём фотодеструкции водных растворов красителя под действием УФ-облучения. Фотокаталитическая активность была обнаружена для большинства синтезированных соединений, причем некоторые из них сохраняли такую активность после 2-3 циклов использования.

В экспериментальной части описаны приборы, использованные для установления структуры синтезированных соединений, а также для оценки их фотокаталитической активности.

Результаты диссертационной работы хорошо апробированы. Они регулярно докладывались на всероссийских и международных конференциях. По материалам проделанной работы опубликовано 19 статей в рецензируемых журналах, из них 17 – в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и 9 – в журналах, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

Автореферат и опубликованные научные работы Пупковой Ю.О. полно и правильно отражают содержание диссертации и определяют решающий авторский вклад в работу.

Изложенный в диссертации материал и полученные результаты по целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа структура – свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

После знакомства с диссертационной работой Пупковой Ю.О. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C представлены не для всех 36 синтезированных соединений, а только выборочно. Эти данные важны, чтобы сопоставить структуру комплексов в кристалле и в растворе. Поскольку исследование фотокаталитической активности соединений проводилось в растворе, было бы полезным знать, что структура комплексов, установленная на основе данных рентгеноструктурного анализа, совпадает с таковой в растворе.
2. В расшифровке спектров ЯМР ^1H и ^{13}C для соединения **8** (стр. 96) отсутствуют сигналы от остатка 3-гидроксибензойной кислоты. С чем это связано? В расшифровке спектров ЯМР ^{13}C для соединений **12, 13, 16** (стр. 97, 98) отсутствуют сигналы карбоксилатных атомов углерода, это связано с их низкой интенсивностью? В приложении желательно было бы привести рисунки спектров ЯМР для некоторых соединений.
3. Данные элементного анализа для соединения **11** (стр. 96) не согласуются с наличием двух сольватных молекул толуола в кристаллической структуре, а лучше соответствуют присутствию только одной сольватной молекулы.
4. При обсуждении ИК-спектров синтезированных комплексов (например, Таблица 2.2, стр. 66) желательно указывать не только полосу в области $1620\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, относящуюся антисимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы, но и вторую полосу в области 1400 см^{-1} , отвечающую симметричным валентным колебаниям этой группы. Эта особенность отличает карбоксилатную группу от карбоксильной, для которой в этой области присутствует только одна полоса. Для наглядности было бы полезно привести примеры рисунков ИК-спектров в диссертации.

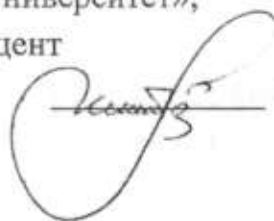
Однако отмеченные замечания не затрагивают сущности сделанных Пупковой Ю.О. выводов и не снижают общего положительного впечатления от проделанной ей работы. Сама работа добротна оформлена, содержит незначительное количество опечаток и стилистических погрешностей.

Диссертация Пупковой Ю.О. «Особенности взаимодействия

пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами» представляет собой завершенное, самостоятельно выполненное научное исследование. Результаты данной работы обеспечивают решение сложной научной задачи в области элементоорганической химии, а именно: синтез новых сурьмаорганических соединений на основе полифункциональных карбоновых кислот, обладающих фотокаталитической активностью.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов, а также объему проведенных исследований диссертационная работа Пупковой Юлии Олеговны «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами», **полностью соответствует требованиям** пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №335), является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющий существенное значение для развития химии элементоорганических соединений. Автор диссертационной работы, Пупкова Юлия Олеговна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

Официальный оппонент,
доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений
Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»,
кандидат химических наук, доцент



Салин Алексей Валерьевич



420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. Кремлевская, д. 18
телефон: +7 (843) 233-74-16
e-mail: salin555@mail.ru



«07» 06 2021 г.