

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело №_____

решение диссертационного совета от 30 июня 2021 г. № 69

О присуждении Пупковой Юлии Олеговне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами», в виде рукописи, по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 28 апреля 2021 г. (протокол заседания № 66) объединенным диссертационным советом Д 999.130.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, Бокс-445, ул. Тропинина, 49); приказы Министерства образования и науки о создании совета №125/нк от

22.02.2017 г., об изменении состава №35/нк от 27.01.2020 г., об изменении шифра №561 от 03.06.2021 г.

Соискатель Пупкова Юлия Олеговна, 1994 года рождения, в 2017 году окончила химический факультет Института естественных и точных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)». В период подготовки диссертации с 2017 г по настоящее время соискатель обучается по программе подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)» по направлению 04.06.01 Химические науки. На момент защиты диссертации Пупкова Ю.О. работает в должности инженера на кафедре теоретической и прикладной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)».

Диссертация выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель – д.х.н., профессор Шарутина Ольга Константиновна (02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки), заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)»).

Официальные оппоненты:

Яхваров Дмитрий Григорьевич, доктор химических наук, профессор РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. Обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр РАН», лаборатория металлоорганических и координационных соединений, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией;

Салин Алексей Валерьевич, кандидат химических наук, Казанский Федеральный университет, доцент кафедры элементоорганических и высокомолекулярных соединений Химического института им. А.М. Бутлерова. дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (г. Владивосток), в своем положительном отзыве, подписанным Шапкиным Николаем Павловичем, доктором химических наук, профессором кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии Школы естественных наук ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ), Свистуновой Ириной Валентиновной, кандидатом химических наук, доцентом кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии Школы естественных наук ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ) и Капустиной Алевтиной Анатольевной, кандидатом химических наук, профессором, заведующим кафедрой общей, неорганической и элементоорганической химии Школы естественных наук ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ), утвержденном доктором физико-математических наук, доцентом, проректором по научной работе ДВФУ, указал, что работа Юлии Олеговны Пупковой «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами» соответствует пунктам 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата

химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки). При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Во введении при обосновании актуальности и описании использования соединений сурьмы автор не привел ни одной литературной ссылки, подтверждающей перечисленные факты.

2. Представленные в литобзоре публикации по теме в основном охватывают работы трех отечественных исследовательских коллективов, ссылки на зарубежных авторов относятся только к аспектам использования органических соединений сурьмы. Возникает вопрос - чем это вызвано? Почему автор не привлек в основную часть литобзора публикации зарубежных исследователей?

3. Представляется необоснованным столь подробное описание в литобзоре (~22% публикаций) фармакологических свойств соединений сурьмы, ведь в работе эти свойства не исследуются. С другой стороны в диссертации имеется глава, посвященная фотокаталитическим свойствам полученных соединений, однако в литературном обзоре описание этих свойств (менее 1% публикаций), явно недостаточно, чтобы понять, как объяснить фотокаталитические свойства сурьмаорганических соединений.

3. Чем объясняется активность гидроксильной группы в исходном соединении при получении продукта 11? (стр. 51, схема. 2.8).

4. Автор чаще всего объясняет неактивность второй функциональной группы наличием внутри и межмолекулярных водородных связей, однако, эти взаимодействия показаны для кристаллических структур, реакции же, о которых пишет автор, происходят в растворах, и наличие там подобных взаимодействий зависит от концентрации и сомнительно для разбавленных растворов. Представляло бы интерес проанализировать не только расположение заместителей, но и их взаимное влияние друг на друга. Например, нитрогрупп в составе исходной салициловой кислоты при получении соединения 11.

5. В работе нет обсуждения ЯМР-спектров. Они несли бы больше информации, чем ИК. Можно было бы провести исследование ЯМР на ядрах ^{121}Sb . В литературе такой информации мало. Кроме того, приводятся только данные ИК и ЯМР, но сами спектры отсутствуют.

6. Автор в обсуждении результатов (например, стр. 47, 51, 66) пишет о смещении полос поглощения карбонильной группы в более низкочастотную область. Однако не указывает, чем это вызвано и появились ли колебания связи Sb–O. Судя по схемам, они должны были появиться.

7. Встречаются также неточности, вызванные некорректным использованием терминов или опечатки, например:

А) выражение «от природы арильного радикала при атоме сурьмы» (например, на стр. 5). Вместо «радикала» лучше использовать «заместитель»;

Б) на странице 12 схема 1.10: в продукте реакции изображен трехвалентный кислород;

В) Страница 20, схема 1.33. В продукте вместо кислорода в бензольном кольце должен быть углерод (по крайней мере так указано в оригинальном тексте (DOI:10.1016/j.jorgancchem.2009.07.041)

Г) Страница 24 после схемы 1.43 записано «от 0.05 до 1 ммоля», однако, «моль» не склоняется.

В диссертации Пупковой Ю.О. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(дигидроксибензоатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.С. Фоминых // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 1. – С. 136–142. (научная статья, объем 0.44 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. проводила синтезы дикарбоксилатов триарилсурьмы, интерпретировала ИК-спектры соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

2. Sharutin, V.V. Synthesis and structure of a new tetrานuclear macrocyclic antimony(v) complex / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova, A.S. Fominykh, O.S. Eltsov // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30, № 6. – P. 97–99 (научная статья, объем 0.19 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. синтезировала макроциклическое соединение, проводила оценку фотокаталитической активности, интерпретировала ИК- и ЯМР-спектры соединений, а также участвовала в обсуждении результатов, написании и перевода текста статьи на английский язык).
3. Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с бифункциональными кислотами. Строение глутарата *бис*(тетрафенилсурьмы), сольваты 1,4-циклогександикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) с бензолом, сольваты 3-гидроксибензоата тетрафенилсурьмы с диоксаном и аддукта 3-гидроксибензоата тетрафенилсурьмы с 3-тетрафенилстибоксибензоатом тетрафенилсурьмы и толуолом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, О.С. Ельцов // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 957–964 (научная статья, объем 0.5 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. провела синтез описанных в статье соединений, интерпретировала ИК- и ЯМР-спектры, участвовала в обсуждении результатов, написании статьи).
4. Губанова, Ю.О. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотами / Ю.О. Губанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина/ Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 12. – С. 1927–1932 (научная статья, объем 0.38 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. провела синтез описанных в статье соединений, интерпретировала ИК-спектры, участвовала в обсуждении результатов, написании статьи).
5. Sharutin, V.V. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova, O.S. Eltsov // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 494. – P. 211– 215. (научная статья, объем 0.31 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. провела синтез описанных

в статье соединений, интерпретировала ИК-спектры, участвовала в обсуждении результатов, написании и переводе статьи на английский язык).

6. Sharutin, V.V, Interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic acid / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova, V.I. Bregadze, S.A. Glazun // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45 (научная статья, объем 0.31 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. провела синтез описанных в статье соединений, интерпретировала ИК-спектры, участвовала в обсуждении результатов и написании статьи).

7. Sharutin, V.V. Synthesis and structure of bis(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova, V.I. Bregadze, S.A. Glazun, P.V. Andreev // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28, № 6. – P. 621–622 (научная статья, объем 0.13 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. провела синтез описанного в статье соединения, интерпретировала ИК-спектр, участвовала в обсуждении результатов и написании статьи).

8. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольваты триодида [(μ -сукцинато)гексадекафенилтетрафурымы] с бензолом $[(Ph_4Sb)_2O_2CCH_2CH_2CO_2(Ph_4Sb)_2][I_3]_2 \cdot 4PhH$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, № 7. – С. 444–448 (научная статья, объем 0.31 п. л., авторский вклад состоит в том, что Пупкова Ю.О. провела синтез описанного в статье соединения, интерпретировала ИК-спектр, участвовала в обсуждении результатов и написании статьи).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.04 – физическая химия (химические науки) Яхварова Дмитрия Григорьевича, профессора РАН, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской

академии наук» Обособленного структурного подразделения ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН". Отзыв на диссертацию **положительный**. 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). 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 тетраметилсиликон 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.

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки), Салина Алексея Валерьевича, доцента кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического Института им А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (приволжский) федеральный университет». Отзыв на диссертацию положительный. В отзыве отмечается, что 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, имеющей 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). 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-

1680 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 добротно оформлена, содержит незначительное количество опечаток и стилистических погрешностей.

На автореферат поступило 6 отзывов.

1. Отзыв доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений) Адамовича Сергея Николаевича, ведущего научного сотрудника ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Отзыв на автореферат **положительный**. Автореферат написан достаточно подробно и позволяет понять основную суть диссертационной работы. В качестве незначительного замечания следует отметить: почему не проводились реакции окислительного присоединения триарилсульфина с дикарбоновыми кислотами? Работа Пупковой Ю.О. является законченным исследованием и вносит существенный вклад в развитие химии элементоорганических соединений. Использование современных физико-химических методов обеспечивает полную достоверность полученных данных. Результаты работы опубликованы в 19 научных изданиях и представлены на 8 конференциях, что свидетельствует о хорошей апробации данной работы. Диссертационная работа соответствует трем пунктам паспорта специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений. Диссертация соответствует всем требованиям, установленным пп. 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, а её автор – Пупкова Юлия Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

2. Отзыв доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), Артемьева Александра Викторовича, главного научного сотрудника Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. Отзыв на автореферат **положительный**. Автор отзыва отмечает, что работа Пупковой Юлии Олеговны выполнена на должном научном уровне, а также хорошо апробирована. Диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней». Автор работы достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.
3. Отзыв доктора химических наук (02.00.01 – неорганическая химия) Конченко Сергея Николаевича, главного научного сотрудника Лаборатории полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН. Отзыв на автореферат **положительный**. Автор отзыва отмечает, что работа оставляет очень хорошее впечатление и убедительно свидетельствует о высоком уровне экспериментальных навыков и теоретических знаний диссертанта. Однако, есть некоторые замечания по тексту автореферата: 1. Непонятно, почему автор описывает координационный полиздр сурьмы Sb(2) как сильно искаженный тетраэдр, если налицо 5 атомов в ближайшем окружении сурьмы и, как это представлено на рисунке, скорее описывается слегка искаженной тригональной бипирамидой. 2. Непонятен смысл фразы: «Установлено, что при взаимодействии пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами с различным строением органического радикала в растворе толуола или бензола при мольном соотношении реагентов 2:1 атомы водорода замещались на фрагмент Ph₄Sb в двух карбоксильных группах с образованием карбоксилатов бис(тетрафенилсурьмы) (17–24) вне зависимости от мольного соотношения компонентов» (стр. 14). Всё-таки соотношение было 2:1 или варьировалось? Автор отмечает, что приведенные замечания не являются принципиальными и считает, что диссертационная работа Ю.О. Пупковой «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами» соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о

порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а её автор Пупкова Юлия Олеговна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

4. Отзыв доктора химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения) **Семенычевой Людмилы Леонидовны**, заведующего отделом химиоорганических и высокомолекулярных соединений НИИХ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, доцента. Отзыв на автореферат **положительный**. Имеется незначительное замечание: почему в рамках автореферата не рассматривается механизм фотокатализа исследуемых соединений и чем обусловлен их выбор? Автор отзыва отмечает, что в целом, по характеру, объему и качеству предоставленного материала, а также количеству опубликованных статей в рецензируемых научных изданиях диссертационная работа соответствует требованиям, установленным пп 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, а её автор – Пупкова Юлия Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

5. Отзыв кандидата химических наук (02.00.04 – физическая химия) **Галушко Алексея Сергеевича**, инженера-исследователя Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН. Отзыв на автореферат **положительный**. Автор отзыва отмечает, что Пупковой Ю.О. показана интересная зависимость активности дигидроксибензойной кислоты в реакции с пентафенилсурьмой от взаимного расположения гидроксильных групп в кольце. Этот момент заслуживает особого внимания и введения в образовательный курс по элементоорганической химии. Современная тенденция к «озеленению» химии также нашла свое отражение в работе в части успешного исследования фотокаталитической активности полученных сурьмаорганических соединений для разложения метиленового синего как

модельного загрязнителя окружающей среды. Однако хотелось бы, чтобы автор работы привел сравнения токсичности потенциальных соединений, которые способен разрушать разработанный им комплекс, и непосредственно токсичность фотокатализатора. Поскольку сурьмаорганика явно обладает биологической активностью, то стоит показать, что неизбежное вымывание катализатора не окажет более заметного воздействия на биоорганизмы. Автор отмечает, что по актуальности научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Пупковой Юлии Олеговны отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения и порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор Пупкова Юлия Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений».

6. Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия) Моисеева Сергея Константиновича, ведущего научного сотрудника лаборатории Тонкого органического синтеза ФГБУН ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, доцента. Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что именно в демонстрации автором практической реализации различных мотивов строения карбоксилатных производных арилсурьмы(V), участия или не участия в них гидроксильных групп, конкуренции карбоксильных и гидроксильных групп за место в координационной сфере Sb(V) и заключается научная новизна и теоретическая значимости работы Ю.О. Пупковой, которая заслуживает высокой оценки. Объем проведенных исследований и их научная значимость соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений; сделанные в работе выводы базируются на полученных экспериментальных данных. Автор отзыва отмечает, что в текст автореферата было бы целесообразно включить объяснение того факта, что в случае реакции Ph₅Sb с ацетилендикарбоновой и 1,2-карборанилдикарбоновой кислотами происходит

декарбоксилирование одной из двух функциональных групп, чего не наблюдается в случае реакций с другими дикарбоновыми кислотами, а также те соображения, которые побудили автора исследовать реакцию сукцината бис(тетрафенилсурьмы) с йодом, приведшую к образованию соединения 30. Автор полагает, что диссертационная работа Ю.О. Пупковой «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами» представляет собой самостоятельное законченное научное исследование, которое по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК РФ, в частности, пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335) и приказу Минобрнауки РФ № 1093 от 10 ноября 2017 г; предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Пупкова Юлия Олеговна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области химии элементоорганических соединений, обосновывался их публикационной активностью в области элементоорганической химии и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработана новая научная идея, что определяющим фактором строения продуктов реакции пентафенилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами является расположение гидроксильных групп в бензольном кольце: с 2,5- и 2,6-дигидроксибензойными кислотами образуются дигидроксибензоаты тетрафенилсурьмы; с 2,4-дигидроксибензойной кислотой – биядерный продукт,

котором лиганд является мостиковым. В отличие от этого 2,3-дигидроксибензойная кислота проявляет свойства дигидроксибензола с инертной карбоксильной группой;

- предложены подходы к оценке влияния подвижности атомов водорода в полифункциональных соединениях на направление реакций с использованными сурьмаорганическими соединениями;
- доказана возможность получения в зависимости от условий проведения реакций пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной кислотой различных продуктов: 3-гидроксибензоата тетрафенилсурьмы и/или 3-тетрафенилстибоксибензоата тетрафенилсурьмы, в то время как 3,5-динитросалициловая кислота реагирует с пентафенилсурьмой только как бифункциональное соединение, давая ионный комплекс с тетрафенилстибониевым катионом и анионом, содержащим шестичленный металлоцикл.

Новых понятий и терминов введено не было

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- доказано влияние строения арильного радикала при атоме сурьмы и расположения функциональных групп в бензольном кольце на строение продуктов реакций окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами в присутствии пероксида водорода;
- применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс физико-химических методов: ЯМР-спектроскопия, Фурье ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, PCA;
- изложены доказательства влияния расположения функциональных групп в бензольном кольце относительно друг друга на структуру продуктов реакций дефенилирования пентафенилсурьмы дигидроксибензойными кислотами;
- раскрыты возможности дополнительной координации сурьма–азот в органических соединениях сурьмы(V) с полифункциональными карбоновыми кислотами, содержащими пиридиновый или пиrimидиновый циклы;
- изучено влияние условий проведения (растворитель, температура) и природы кислоты на строение продуктов реакции дефенилирования пентафенилсурьмы дикарбоновыми кислотами;

- проведена модернизация существующих методик синтеза ряда дикарбоксилатов сурьмы(V) для получения сурьмаорганических производных полифункциональных соединений.

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

- разработаны и внедрены надежные методики синтеза сурьмаорганических производных полифункциональных карбоновых кислот;
- определена возможность взаимодействия сукцината *bis*(тетрафенилсурьмы) с йодом в бензоле с образованием тетраядерного соединения – сольваты триодида [$(\mu_4\text{-сукцинато})\text{-гексадекафенилтетрасурьмы}$], в котором сукцинат-анион координирует четыре тетрафенилстибониевые катиона;
- создана концепция реакций пентафенилсурьмы с гетероциклическими карбоновыми кислотами, приводящих к образованию соединений с различной координацией атомов сурьмы, что обусловлено, главным образом, доступностью гетероатома азота в остатке кислоты для образования связи с атомом металла;
- представлены выводы о влиянии природы полифункционального соединения (типа функциональных групп и их расположения) на строение продуктов реакций дефенилирования пентафенилсурьмы и реакций окислительного присоединения триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ИК Фурье спектрометры Bruker Tensor 27, Perkin Elmer Spectrum One, Shimadzu IRAffinity-1S, ЯМР-спектрометры Bruker DRX-400 и BrukerAvance II и дифрактометр D8 Quest фирмы Bruker;
- теория построена на достоверных, воспроизводимых данных синтезов и физико-химических исследований сурьмаорганических соединений и согласуется с опубликованными экспериментальными результатами;

- идея определяющего влияния на строение продуктов реакции пентафенилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами расположения гидроксильных групп в бензольном кольце базируется на анализе литературных данных и на накопленном к настоящему времени в ЮУрГУ(НИУ) опыте работы в области органических соединений сурьмы;
- использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о методах синтеза и свойствах арильных соединений сурьмы(V) с полифункциональными соединениями;
- установлено, что результаты, полученные автором при изучении особенностей реакций пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами и строения продуктов реакций, соответствуют общим принципам элементоорганической химии;
- использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковые системы SciFinder, Reaxys и The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных и выполнении экспериментальной части работы (синтез соединений, ИК-спектры, УФ-спектроскопия, фотокатализ). Постановка задач, интерпретация полученных данных, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

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 кристаллохимии, химии элементоорганических соединений и неорганический химии.

Диссертационная работа Пупковой Юлии Олеговны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой

содержится решение важной научной задачи – изучению реакций триарилсульфуры с дигидроксибензойными кислотами, пентафенилсульфуры с полифункциональными и гетероциклическими карбоновыми кислотами, оценке фотокаталитической активности ряда полученных соединений по отношению к разложению красителя метиленового синего, а ее автор Пупкова Юлия Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – элементоорганических соединений.

На заседании 30 июня 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Пупковой Юлии Олеговне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, участвующих в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали за - 17, против - 2, воздержавшихся - 2.

Председатель
диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Гущин Алексей Владимирович

Гущин

30 июня 2021 г.