

**«УТВЕРЖДАЮ»**  
Проректор по научной работе ДВФУ  
А.С. Самардак  
«*С.С.*» \_\_\_\_\_ 2021 г.



### **ОТЗЫВ**

ведущей организации 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)

Диссертационная работа, представленная на рецензию, изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы, 43 рисунка. Диссертация имеет традиционную структуру: обзор литературы по теме диссертации, результаты экспериментов и их обсуждение, методики исследования, выводы и список литературы (193 наименований, из которых 18 авторские).

**Во введении** достаточно убедительно обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, поставлены основные задачи. Сурьма образует комплексные и элементоорганические соединения с самыми разными классами органических веществ, легко меняет координационное число и это создает возможность вариации заместителей у центрального атома. Возможность кислотоно-основных льюисовских взаимодействий может стать причиной олигомеризации и полимеризации, за счет этого соединения сурьмы часто обладают необычным и интересным строением. Сурьмаорганические соединения и комплексы проявляют каталитическую и фотокаталитическую активность, могут использоваться в производстве полупроводников, имеют фармакологическую активность. Известно, что сурьмаорганические производные непредельных карбоновых кислот могут

быть использованы в синтезе ВМС в качестве участников сополимеризации и компонентов каталитических масс.

Диссертантом поставлена цель – исследование реакций пента- и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами и установление строения синтезированных соединений. Для достижения цели Ю.О. Пупковой были сформулированы пять задач, решение которых ею описано в дальнейшем.

**Первая глава** является обобщающим литературным обзором публикаций по реакциям триарилсурьмы, пентаарилсурьмы и триарилдихлорсурьмы с полифункциональными соединениями, автором показано разнообразие вовлекаемых в эти реакции полифункциональных органических соединений и отмечены особенности взаимодействий, которые заключаются в вовлечении в реакции либо одной, либо нескольких функциональных групп, что можно связать с влиянием сурьмаорганического фрагмента в составе соединения на распределение электронной плотности в молекуле и, в конечном итоге, изменением кислотно-основных свойств функциональных групп.

В целом, литературный обзор написан грамотно с использованием разнообразных по виду современных отечественных и зарубежных источников с охватом публикаций с 1990-х годов и по настоящее время. На его основании поставлена цель работы и сформулированы задачи исследования.

**Вторая глава** наиболее обширная, состоит из трех разделов, в которых представлены результаты исследований и обсуждение полученных данных (обсуждение результатов). Здесь автор рассматривает особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами. Материал структурирован: последовательно приводятся осуществленные реакции, представлены продукты и данные РСА по молекулярным структурам и межмолекулярным взаимодействиям – водородным связям. Рентгеноструктурный анализ является основой

выполненной работы и ее главной доказательной базой. Данные РСА представлены и описаны подробно (они составляют основную часть диссертации) – отмечены изменения длин связей и углов по сравнению с аналогичными соединениями и друг с другом. Получение основного продукта объясняется с привлечением данных квантово-химических расчетов по энергии образования ожидаемых продуктов. Практически для всех новых веществ приводятся данные ИК спектроскопии. В этой главе последовательно представлены: реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами, реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами (реакции с гидроксibenзойными кислотами, реакции с дикарбоновыми кислотами, реакция пентафенилсурьмы с бензолтетракарбоновой кислотой, реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами); фотокаталитическая активность синтезированных соединений. Каждый раздел заканчивается формулировкой основных достигнутых результатов.

В обсуждении полученных результатов автор сравнивает их с имеющимися в литературе аналогиями и приходит к выводу, что строение полифункционального соединения является определяющим фактором, от которого зависит характер продуктов.

Очень интересным является факт реализации разных кристаллических структур для соединений 12 и 13, который автор связал с существованием резонансных гибридов, преобладание одного или другого объясняется силой основания  $X^-$ , сопряженного с соответствующей кислотой.

Показано, что согласно данным РСА, карбоксилатный лиганд в молекулах продуктов реакций  $Ph_5Sb$  с дикарбоновыми кислотами выполняет мостиковую функцию, соединяя два фрагмента  $Ph_4Sb$ ; при взаимодействии пентафенилсурьмы с пиридинкарбоновыми кислотами показано возникновение координационной связи  $Sb-N$ .

В заключение (раздел 3.1) Пупковой Ю.О. рассмотрена фотокаталитическая активность синтезированных соединений и установлено, что продукты реакций окислительного присоединения 1–5 и 7, а также продукты реакций пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами 29–33 проявляют фотокаталитическую активность при разложении красителя метиленового синего, большинство из них пригодны для многократного использования.

Основные результаты работы обобщены в семи выводах, которые в полной мере обоснованы.

**Третья глава** является описанием эксперимента и включает, наряду с традиционными лабораторными методиками и элементным анализом, также инструментальные методы исследования, выполненные на современных приборах, а именно: рентгеноструктурный анализ - РСА кристаллов, ИК и ЯМР спектроскопические методы. К анализу полученных результатов привлекались квантовые расчеты, выполненные методом DFT. Использование принятых химических методик синтеза и исследования, инструментальных и расчетных современных методов анализа – всё это обеспечивает достоверность и надёжность полученных результатов.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует паспорту научной специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки). Автореферат дает полное представление о личном вкладе автора в работу, новизне и значимости её результатов, которые опубликованы в 19 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, из них 17 – в журналах, включённых Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата и доктора наук, и 9 – в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Вместе с тем по работе имеется ряд 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 свойства (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

$^{121}\text{Sb}$ . 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.jorganchem.2009.07.041))

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

Указанные недостатки не уменьшают практической ценности рецензируемой работы. Анализ текста диссертации позволяет констатировать, что автором выполнена большая, кропотливая научная работа в области синтеза и строения органических соединений сурьмы, которая вносит значительный вклад в химию сурьмаорганических соединений и которая отвечает требованиям ВАК РФ.

### **Заключение по диссертационной работе**

Диссертация Пупковой Юлии Олеговны «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами» является актуальным, законченным исследованием, выполненным на высоком квалификационном уровне. Актуальность работы, новизна и обоснованность ряда научных положений и достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Они получены с

использованием современных методов и технических средств, опубликованы в рецензируемых журналах, обсуждались на многих конференциях. Практическая ценность выполненной диссертантом работы достаточно высока. Полученные Ю.О. Пупковой результаты существенно дополняют базу данных по строению сурьмаорганических соединений.

Работа соответствует паспорту научной специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки) по пунктам:

1. синтез, выделение и очистка новых соединений;
2. разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений;
6. выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Работа Юлии Олеговны Пупковой «Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами» соответствует пунктам 9, 10, 11, 13, 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).

Представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук обсуждена на заседании кафедры общей неорганической и элементоорганической химии Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета, протокол № 9 от 26 мая 2021 года, где было принято заключение о том, что её автор, Пупкова Юлия Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Отзыв составлен доктором химических наук, профессором Шапкиным Николаем Павловичем и кандидатом химических наук, доцентом Свистуновой Ириной Валентиновной и утвержден на заседании кафедры общей неорганической и элементоорганической химии Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета протокол № 9 от 26 мая 2021 года.

Профессор кафедры общей,  
неорганической и элементо-  
органической химии ШЕН  
ДВФУ  
доктор химических наук,  
профессор



Шапкин Николай Павлович

Доцент кафедры общей,  
неорганической и элементо-  
органической химии ШЕН  
ДВФУ  
кандидат химических наук,  
доцент



Свистунова Ирина Валентиновна

Заведующая кафедрой общей,  
неорганической и элементоор-  
ганической химии Школы  
естественных наук ФГАОУ ВО  
«Дальневосточный федеральный  
университет» (ДВФУ)  
кандидат химических наук,  
профессор



Капустина Алевтина Анатольевна

«1» июня 2021 г.

Федеральное государственное автономное

Подпись _____
удостоверяю. Начальник отдела кадрового делопроизводства ДВФУ <i>Свистунова И.В.</i>
" 09 " 06 2021 г.

образовательное учреждение высшего образования  
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10  
Тел./факс 8 (423) 265 24 29; 8 (423) 243 34 72,  
факс 8 (423) 243 23 15  
e-mail: [rectorat@dvmfu.ru](mailto:rectorat@dvmfu.ru)

С основными публикациями профессорско-преподавательского состава кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии ДВФУ по профилю представленной работы можно ознакомиться по адресу:  
<https://diss.unn.ru/1115>