

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Шириняна Валерика Зармиковича на диссертационную работу Сотниковой Юлии Андреевны на тему: «Синтез и исследование краунсодержащих полигетероциклических производных», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия, 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность работы

Диссертационная работа Сотниковой Ю. А. представляет собой завершенное многоплановое научное исследование в области химии гетероциклических и макроциклических соединений, посвящена синтезу и изучению физико-химических характеристик, в том числе спектральных и комплексообразующих свойств хромофоров на основе олиготиофенов, содержащих краун-эфирные фрагменты. Химия гетероциклических и макроциклических соединений является одной из перспективных и активно развивающихся областей химической науки направленная на создание полезных материалов для науки, техники и медицины. *Актуальность рецензируемой работы* обусловлена уже выбором темы, поскольку разработка новых донорно-акцепторных моно- и дитопных полигетероциклических систем и изучение их физико-химических свойств для создания на их основе эффективных сенсоров различного назначения является важнейшей фундаментальной задачей современной *органической и физической химии*.

Структура работы и основные результаты

Рецензируемая диссертационная работа построена традиционно для химических научных работ и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения собственных результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 205 наименований и приложения. Обзор литературы включает анализ современной научной литературы по синтезу и изучению различных физико-химических свойств, включая

оптические и электрохимические характеристики мономерных и полимерных структур на основе олиготиофенов, содержащих макроциклические системы, прежде всего краун-эфирные фрагменты. Обзор публикаций по тематике работы показывает, что проблемой включения в одну молекулу олиготиофенового и макроциклического фрагментов занимаются многочисленные группы исследователей, обращающих внимание на возможность создания на их основе сенсоров различного назначения. Литературные данные тщательно систематизированы с учетом особенностей лигандов и их свойств, что дает возможность оценить новизну выполненной диссертантом работы.

В работе была поставлена цель разработки методов синтеза полигетероциклических производных донорно-акцепторного типа, содержащих краун-эфирный фрагмент, изучение процесса комплексообразования полученных соединений с катионами металлов, а также влияния структурных особенностей соединений на возникающие оптические и электрохимические эффекты при комплексообразовании.

Формально данное исследование можно разделить на две части: первая из них касается синтеза различных полигетероциклических производных донорно-акцепторного типа, содержащих краун-эфирные фрагменты. Второй раздел диссертации включает физико-химические и прикладные исследования полученных веществ, направленные на создание хемосенсоров различного назначения, в том числе для определения оксида азота (IV). Автор успешно решил поставленные в работе задачи. Основные результаты исследования изложены в главе 3 и содержат необходимые для диссертационной работы элементы **научной новизны и практической значимости.**

Характеризуя *научную ценность* рецензируемой работы, следует отметить, что главная цель работы, заключающаяся в определении закономерностей комплексообразования полигетероциклических красителей, содержащих краун-эфирные фрагменты с различными катионами металлов, достигнута. Обнаруженные закономерности влияния строения хромофора и способа присоединения краун-эфирного

остатка на процесс комплексообразования, а также на оптические и электрохимические характеристики вносят существенный вклад в развитие координационной и физической химии. Синтезированы новые донорно-акцепторные моно- и дитопные полигетероциклические соединения на основе производных олиготиофена, содержащих 15-краун-5-эфирный фрагмент. Большой интерес представляют дитопные гетероциклические соединения, содержащие наряду с краун-эфирным комплексообразующим фрагментом имидазофенантролиновый или пиридиновый остаток, способные также координировать катионы металлов. Кроме того, в работе изучены красители на основе бензотиазольных солей, содержащие в качестве рецептора краун-эфирный фрагмент и демонстрирующие оптический и электрохимический отклик на комплексообразование. Важную научную ценность имеет также комплексное исследование полученных соединений, включая методы ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии в определении перспективности использования полученных соединений в качестве сенсоров.

Весьма интересными являются результаты сравнительного исследования оптических и комплексообразующих свойств стирильных красителей на основе бензотиазолов, отличающиеся не только вторым арильным остатком (бензол или тиофен), но и местом аннелирования краун-эфирного остатка. Было установлено, что введение в состав хромофорной цепи тиофенового фрагмента приводит к понижению способности к комплексообразованию, что было подтверждено с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Сигналы протонов метиленовых фрагментов азакраун-эфира в соединениях на основе тиофена располагаются в более слабых полях, чем аналогичные сигналы протонов в бензольном производном.

Практическая значимость данной диссертационной работы не вызывает никаких сомнений, поскольку исследование направлено на изучение взаимосвязи между структурой и комплексообразующими свойствами широкого ряда новых донорно-

акцепторных моно- и дитопных полигетероциклических систем для создания на их основе мультипараметрических сенсоров.

Полученные соединения представляют практический интерес в качестве активных компонентов сенсоров, демонстрирующих оптический, электрохимический и электрический эффект при детектировании определяемого вещества. В частности было найдено, что мероцианиновый краситель на основе 2-битиенилзамещенного 1,3-бензотиазола, содержащий 15-краун-5-эфирный фрагмент является мультипараметрическим сенсором на катионы магния.

Важную практическую ценность имеет исследование красителя, содержащий тетраиафульваленовый фрагмент в составе газового сенсорного элемента. Было показано, что данный хромофор обеспечивает работу газового сенсора при комнатной температуре при облучении видимым светом, при этом сохраняется селективность сенсорного элемента по отношению к молекуле NO_2 .

Достоверность полученных результатов

Диссертационная работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. В экспериментальной части приведены исчерпывающие данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку для идентификации новых соединений диссертант грамотно применил комплекс физико-химических методов - спектроскопию ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрию, а также данные элементного анализа для доказательства строения полученных соединений. Автор применял современные физико-химические методы для установления связи между структурой и комплексообразующими свойствами полученных соединений и для определения области применения полученных соединений. В частности были изучены мультипараметрические характеристики (оптические и электрохимические свойства) для ряда синтезированных красителей.

Работа выполнена достаточно тщательно и ответственно, принципиальных недостатков в ней не обнаружено. Приводимые ниже замечания носят в значительной степени формальный характер.

Замечания:

1. В названии диссертации слово “*исследование*” не передает суть работы, *слишком общее понятие*. Было бы неплохо конкретизировать о каких *исследованиях* идет речь.
2. Несмотря на аналитический и критический характер проведенного в обзоре анализа научной литературы за последние 10-15 лет, встречается достаточно много ссылок на публикации 20-ти и более лет давности.
3. В результате исследования комплексообразования красителей на основе бензотиазола, автор выдвинул предположение, что понижение комплексообразования соединения **5** связано с делокализацией положительного заряда на атоме серы тиофенового кольца, на самом деле возможна другая резонансная структура, где положительный заряд делокализован на атоме кислорода краун-эфирного фрагмента (атом кислорода в 3-ем положении тиофенового кольца). Такая резонансная структура также объясняет относительно небольшой гипсохромный сдвиг (31 нм) при комплексообразовании с катионом магния (II) по сравнению с аналогичным параметром для соединения **9** (131 нм).
4. В автореферате и в обсуждении результатов диссертации приведена схема синтеза тетрагидрофульваленового производного **36**, более того обсуждаются детали синтеза, однако в экспериментальной части отсутствуют данные по синтезу этого лиганда.

Сделанные замечания не затрагивают основного содержания и не снижают общей высокой оценки проделанной большой теоретической и экспериментальной работы,

являющейся существенным и оригинальным вкладом в физическую органическую и координационную химию.

С результатами, полученными при выполнении данной работы, следует ознакомить химиков, работающих в области органической и физической химии в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Южном научном центре РАН, Институте проблем химической физики РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на многочисленных российских и международных конференциях. Результаты диссертационной работы нашли отражение в 6 опубликованных статьях в отечественных и международных журналах, 3 из которых входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ. Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Заключение

Таким образом, можно констатировать, что Сотниковой Ю. А. выполнено интересное и законченное исследование, связанное с синтезом и изучением комплексообразования, оптических и электрохимических свойств широкого ряда различных полигетероциклических систем, включая производные тиофена, бензотиазола и фенантролина. Основные положения диссертации обоснованы и не вызывают сомнения.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности и практической значимости полученных результатов, представленная работа соответствует паспортам специальностей 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия и отвечает

всем требованиям п. 9 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Сотникова Юлия Андреевна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Ширинян Валерик Зармикович,

д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории

гетероциклических соединений

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

e-mail: shir@ioc.ac.ru, тел. 8(499)1358838



12.10.2015г

Подпись В.З. Шириняна заверяю

Ученый секретарь Института органической химии

им. Н. Д. Зелинского

к.х.н. И.К. Коршева

