




**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ**  
**БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО**  
**ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«Московский государственный**  
**университет дизайна и технологий»**  
**(ФГБОУ ВПО «МГУДТ»)**

Садовническая ул., д. 33, стр. 1, г. Москва, 115035  
тел. +7 (495) 951-58-01. Факс +7 (495) 953-02-97  
www.mgudt.ru E-mail: mgalp.msk@ru.net  
ОГРН 1027739119561, ИНН/КПП 7705001020/770501001

05.10.2015 № 01-35-043

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по науке и инновациям  
ФГБОУ ВПО МГУДТ  
  
к.э.н., доц. Балыхин М.Г.  
05 октября 2015 года

**ОТЗЫВ**

**ведущей организации** на диссертационную работу Сотниковой Юлии Андреевны «Синтез и исследование краунсодержащих полигетероциклических производных», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

**Актуальность работы.** В настоящее время отмечается значительный интерес к разработке химических сенсоров для мониторинга окружающей среды и биохимических анализов, особенно в связи с возможностью построения на их основе портативных устройств, пригодных для проведения измерений вне лабораторий. Сенсорные молекулы, используемые в миниатюрных сенсорных устройствах, при взаимодействии с определяемыми соединениями, как правило, изменяют или оптические, или электрохимические характеристики. Полифункциональные рецепторные молекулы при взаимодействии с аналитом обеспечивают появление изменений нескольких типов одновременно, например, в оптических и электрохимических характеристиках, что должно способствовать повышению достоверности считываемой информации и надёжности разрабатываемых устройств. Однако примеры соединений, проявляющих свойства мультипараметрических сенсоров, в литературе довольно редки. В связи с этим, поиск новых рецепторных молекул, в которых сочетание сигнального фрагмента и рецептора обеспечивает значительный оптический и электрохимический отклик при высокой селективности комплексообразования, является важной и актуальной задачей для

создания молекулярных устройств сенсорного типа. Диссертационная работа Сотниковой Ю.А. выполнена в данной актуальной области и посвящена разработке синтетических подходов к получению краунсодержащих полигетероциклических производных донорно-акцепторного типа и изучению влияния структурных особенностей соединений на оптические и электрохимические эффекты при комплексообразовании.

**Структура работы и основные результаты.** Структура диссертационной работы Сотниковой Ю.А. традиционна, она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы (205 наименований) и приложения. Материал диссертации изложен на 208 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц, 45 рисунков, 17 схем и 75 рисунков в приложении.

Во **введении** дано обоснование актуальности выполненных исследований и выбора объектов изучения, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость.

**Литературный обзор** посвящён синтезу и исследованию свойств краун- и псевдокраунсодержащих олигопифеновых систем, которые условно разделены автором на пять типов. Исследования различных классов олиго- и полипифенов демонстрируют, что использование полипифенов позволяет значительно улучшить чувствительность и селективность систем для определения катионов металлов. В целом обзор полностью соответствует тематике диссертации, даёт представление об области исследования и позволяет обосновать выбор цели и задач диссертации.

Глава **Обсуждение результатов** включает в себя 7 разделов, посвящённых синтезу и исследованию оптических и электрохимических свойств различных краунсодержащих полигетероциклических производных.

Первые три раздела обсуждения результатов подробно описывают методы и приёмы, использованные автором при синтезе новых моно- и дитопных молекулярных мультипараметрических сенсоров на основе краунсодержащих полигетероциклических производных, отличающихся как составом краун-эфирного, так и составом гетероциклического фрагмента. Строение всех полученных соединений было подтверждено спектрами ЯМР, масс-спектрометрией и данными элементного анализа.

В следующих трёх разделах обсуждения результатов последовательно представлены экспериментальные данные по изучению комплексообразования, оптических и



электрохимических свойств всех новых соединений. В разделе **3.4.** показано, что при замене бензольного кольца на тиофеновое в составе краунсодержащих бензотиазолиевых красителей существенно понижается способность красителя к комплексообразованию с катионами металлов. Большой интерес представляют результаты, свидетельствующие о локализации положительного заряда на бензотиазолиевом фрагменте в случае бензокраун- и фенилазакраун-эфир содержащих красителей, в то время как в случае тиофенсодержащих красителей положительный заряд смещен к краун-эфирному фрагменту. Локализация положительного заряда на некоторых гетероатомах макроцикла вызывает снижение способности связывать катионы металлов, что является причиной низкой устойчивости комплексов этих красителей с катионами магния. Таким образом, было показано, что даже небольшие изменения в составе оптического рецептора вызывают значительные изменения в их способности к комплексообразованию.

Раздел **3.5.** описывает экспериментальные исследования комплексообразования нейтрального соединения, содержащего в своём составе донорную краун-эфирную группу и акцепторный фрагмент бензотиазола, соединённые посредством тиофенового спейсера без участия двойной связи. Показано, что комплексообразование синтезированного соединения с катионами магния может быть зарегистрировано с помощью как оптических, так и электрохимических методов. Данные, полученные различными методами, находятся в хорошем соответствии друг с другом. Это свидетельствует о том, что данный краситель действительно является мультипараметрическим сенсором на катионы магния.

Важное место в работе занимает раздел **3.6.**, в котором приведены результаты исследования комплексообразования и оптических свойств дитопных рецепторов на основе арил-имидазофенантролина, содержащих в своём составе аза- и азадитиакраун-эфирные фрагменты. Наличие различных по природе координационных центров даёт возможность сочетать различные ионы в составе комплекса, что позволяет получать системы, в которых реализуется эффективный перенос энергии или электрона.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в краунсодержащем имидазофенантролиновом производном фрагмент фенантролина является более предпочтительным местом связывания как тяжёлых, так и щелочноземельных металлов. Автор наглядно показывает, что катион цинка более прочно связывается по фенантролиновому фрагменту, чем катион кальция, а также не обладает сродством к азакраун-эфиру, что делает возможным образование смешанного цинк-кальциевого комплекса.

Также в разделе **3.6.** изложены интересные результаты по комплексообразованию арил-имидазофенантролинов с перхлоратом меди (II). Особый интерес с точки зрения комплексообразования представляет фенантролинсодержащий азадитиакраун-эфир, поскольку в нем оба центра связывания обладают сродством к тяжёлым и переходным металлам. При изучении процесса комплексообразования синтезированного лиганда с перхлоратом меди (II) методом спектрофотометрии было обнаружено самопроизвольное восстановление комплексов меди (II) до комплексов меди (I), которое было подтверждено методом цикловольтамперометрии. Автором был проведён анализ зависимости процесса самопроизвольного восстановления от структуры лиганда, высказано предположение о причине протекающих процессов и определено, что в роли донора электронов выступает атом азота диметиламинового или азадитиакраун-эфирного фрагмента.

Раздел **3.7.** посвящён разработке электрических сенсоров для определения газов. В данной части работы был получен новый органо-неорганический композит на основе  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , сенсibilизированный краунсодержащим производным на основе тетрагидрофульвалена (ТТФ), и изучены его газосенсорные характеристики. С привлечением оптических и электрохимических методов было показано, что ТТФ-содержащий лиганд обладает подвижной электронной системой и демонстрирует поглощение в видимом оптическом диапазоне. Благодаря этому, а также подходящему взаимному расположению энергетических уровней в молекуле лиганда и полупроводниковых оксидах  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , автор наблюдал усиление сигнала сенсора по отношению к  $\text{NO}_2$  под действием облучения светом для модифицированных оксидов металлов.

В **экспериментальной части** приведены методики синтеза, которые были использованы автором для получения исходных реагентов, а также описание экспериментальных методов, использованных в работе как для выделения продуктов синтеза и оценки их чистоты, так и для исследования рецепторных характеристик полученных новых соединений.

**Научная новизна и значимость работы.** Сотниковой Ю.А. получены и проанализированы экспериментальные данные, научная **новизна и значимость** которых состоят в следующем. Синтезированы новые краунсодержащие полигетероциклические соединения донорно-акцепторного типа, способные выступать в качестве сенсоров с оптическим и электрохимическим откликом на катионы металлов. Предложена структура и проведен синтез краунсодержащего бензотиазольного красителя, содержащего



тиофеновую цепочку, и показано, что он является мультипараметрическим сенсором с оптическим и электрохимическим откликом на катионы магния. Исследована кинетическая стабильность имидазофенантролиновых комплексов меди (II) в зависимости от структуры лигандов. Обнаружен процесс самопроизвольного темнового и фотоиндуцированного восстановления комплексов меди (II) до комплексов меди (I) в случае лигандов донорно-акцепторного типа. Установлено, что модификация поверхности полупроводниковых оксидов цинка и олова в составе газового сенсорного элемента с помощью тетраафульваленсодержащего красителя позволяет улучшить характеристики сенсора по отношению к  $\text{NO}_2$ .

**Практическая значимость** работы состоит в том, что синтезированные в работе соединения могут быть использованы как мультипараметрические сенсоры на катионы металлов, а также как компоненты газовых сенсоров на основе оксидов олова и цинка.

**Достоверность полученных результатов.** Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку для идентификации синтезированных соединений и доказательства их строения применены современные физико-химические методы анализа: спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрия, элементный анализ. Для изучения закономерностей комплексообразования соединений с катионами металлов были применены спектрофотометрическое титрование, масс-спектрометрия, спектроскопия ЯМР, включая методики двумерного ЯМР, циклическая вольтамперометрия. Для определения стехиометрии и расчета констант устойчивости комплексов и их спектральных характеристик применен метод спектрофотометрического титрования. Исследование сенсорных свойств полученных материалов по отношению к газам проводили методом измерения электропроводности на постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения.

#### **Степень обоснованности научных положений и выводов работы.**

Обоснованность научных положений, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений, поскольку она обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования, тщательной постановкой и проведением экспериментов и подробным анализом литературного материала по теме исследования.

Проведенный анализ полученных экспериментальных результатов, базирующийся на надёжных теоретических положениях, позволяет считать сделанные в диссертационной работе выводы достоверными и отражающими основное содержание работы.

**Замечания.** Несмотря на высокую оценку диссертационной работы, считаем необходимым сделать несколько замечаний:

1. Для определения значений констант устойчивости комплексов в работе были использованы только данные спектрофотометрического титрования. Было бы желательно хотя бы в некоторых случаях провести определение констант устойчивости с использованием, например, ЯМР-титрования. Это позволило бы не только сравнить между собой константы, полученные различными методами, но и, возможно, определить значение константы в том случае, когда из данных спектрофотометрического титрования ее определить не удалось.

2. При изучении комплексов лиганда **20** с перхлоратом двухвалентной меди из данных вольтамперометрии и спектрофотометрии был сделан вывод о протекании самопроизвольного восстановления катионов Cu(II) до Cu(I). Изучение комплексов лиганда **20** с катионами Cu(I) могло бы помочь установить, что способствует протеканию окислительно-восстановительной реакции: растворитель, свет или сам лиганд. Однако такие данные в работе отсутствуют.

3. В тексте диссертации имеются отдельные опечатки и неточности.

Сделанные замечания не умаляют значения диссертационной работы и не влияют на её высокую оценку.

Результаты диссертационной работы Сотниковой Ю.А. могут быть полезны для организаций, работающих в области физической и супрамолекулярной химии: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Центр фотохимии РАН, Санкт-Петербургский государственный университет.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Работа прошла достаточную апробацию, её материал был представлен на 4-х международных конференциях и симпозиумах. Результаты диссертационной работы опубликованы в 6-ти статьях (3 из них – в журналах из списка ВАК).

### **Заключение.**

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что по своей актуальности, новизне, объёму и достигнутым результатам диссертационная работа «Синтез и исследование краунсодержащих полигетероциклических производных» является законченной научно-квалификационной работой, соответствует паспортам специальностей 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия и отвечает





## СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе «Синтез и исследование краунсодержащих полигетероциклических производных», на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 «Органическая химия» и 02.00.04 «Физическая химия»

**Сотниковой Юлии Андреевны**

Полное и сокращенное наименование организации	Почтовый адрес, телефон, адрес эл. почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	Сведения о лице, утвердившем отзыв			Основные работы работников ведущей организации по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций)
		Фамилия Имя Отчество	Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Должность	
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет дизайна и технологии  ФГБОУ ВПО МГУДТ	115035, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33 с.1; Тел.: 7(495) 952-75-33; E-mail: info@mgudt.ru  www.mgudt.ru	Балыхин Михаил Григорьевич	Кандидат экономических наук, доцент, 08.00.14 «Мировая экономика»	Проректор по науке и инновациям	1. Синтез 5,7-дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-она и его азопроизводных [Текст] / С.С. Бобылев, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков, А.Г. Ручкина, С.А. Шевелев, А.Х. Шахнес, А.Н. Фахрутдинов // Известия Академии наук. Серия химическая -2015. – 1. – С. 154-160 2. Crystal structure of /1-(2,3-dimethyl-5-oxido-1-phenyl-1H-pyrazol-2-ium-4-yl-κO)-2-[3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylidene-κO]hydrazinido κN <sup>1</sup> /chloridocopper(II) from laboratory X-ray powder data / D. Kuznetsov, O. Kovalchukova, Van Nguen, S. Strashnova, T. Berikashvili // Acta Cryst. - 2015. – E71. – p.124-127 3. Synthesis of 1-aryl(hetaryl)pyrazol-5-ols and azopyrazoles on their basis [Текст] / D.N. Kuznetsov, A.G.Ruchkina, K.I. Kobrakov // Chemistry of heterocyclic compounds. – 2011. - V.47. – N.4 – p. 441-447
		Сведения о лице, подготовившем отзыв			
		Кобраков Константин Иванович	Доктор химических наук, профессор, 02.00.03 «Органическая химия»	Заведующий кафедрой «Органическая химия», профессор	



					<p>4. Координационные соединения d-металлов с оксопиримидин(пиримидин)производными нитрофенилгидразонов. Кристаллическая и молекулярная структура <math>C_{10}H_9N_5O_6</math> [Текст] / Д.Н. Кузнецов, О.В. Ковальчукова, А.В. Чураков, С.Б. Страшнова, Аль Тахан Рана Абдулила Аббас, В.С. Сергиенко, К.И. Кобраков // Журнал неорганической химии.– 2013. – Т.58. – Вып.4. – С.1-6.</p> <p>5. Изучение процессов комплексообразования функционально замещенных арилгидразонов катионами металлов [Текст] / Д.Н. Кузнецов, О.В. Волянский, А.А. Альтахан Рана, О.В. Ковальчукова, К.И. Кобраков // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56. – Вып.3. – С. 68-72.</p> <p>6. Комплексные соединения меди(II) с производными 1-фенил-3-метил-4-азопиразолона-5. Кристаллическая и молекулярная структура <math>Cu(C_{17}H_{15}N_4O)_2 \cdot 0.222H_2O</math> [Текст] / О. В. Ковальчукова, И. Н. Полякова, В. С. Сергиенко, С. Б. Страшнова, О. В. Волянский, О. В. Королев // Координационная химия. – 2012. – Т. 38. – Вып. 7. – С. 507–513.</p> <p>7. Синтез и строение новых производных 11-R-1,9-динитро-13-(«-оксопропил)-6,11-дiazотрицикло[7.3.1.0<sup>2,7</sup>]тридекатриен-8-онов [Текст] / А.Ю. Медведева, Ю.М. Атрошенко, К.И. Кобраков, И.В. Шахкельян, И.Е. Якунина, А.Н. Шумский // Известия вузов. Химия и</p>
--	--	--	--	--	---

				<p>химическая технология.—2012.—Т.55 (1).—С.24-28</p> <p>8. Синтез гетарилсодержащих базокрасителей и исследование их взаимодействия с ионами и наноразмерными частицами металлов [Текст] / Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков, В.И. Родионов, А.Г. Ручкина, Г.С. Станкевич, Л.И. Золина, О.В. Ковальчукова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.— 2013. — Т.56. — Вып.4. — С. 33-37.</p> <p>9. Design, synthesis and investigation of properties of fungicidal dyes / D.N. Kuznetsov A. G. Ruchkina, K.I. Kobrakov, M.B. Dmitrieva, M.O. Glotova // Proceedings of higher education institutes. Textile industry technology. — 2011. - V.336. — N.7 — p. 86-92</p> <p>10. Строение продуктов взаимодействия несимметричных адамантилсодержащих 1,3-дикетонов с монозамещенными гидразинами и гидроксиламином / Д.Н. Кузнецов, С.А. Коньков, И.К. Моисеев, К.И. Кобраков А.С. Шашков // Башкирский химический журнал. — 2011. — Т.18. — Вып.1. — С. 5-10</p>
--	--	--	--	---

Проректор по науке и инновациям  
ФГБОУ ВПО МГУДТ

М.Г. Балыхин