

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Мошкиной Татьяны Николаевны на тему: «Синтез новых флуорофоров на основе арил(гетарил)-замещенных хиназолинов, хиназолин-4(3Н)-онов и хиноксалинов» по специальности 1.4.3. Органическая химия

Химическая группа бензодиазиновых производных представлена конденсированными соединениями, содержащими бензольное и диазиновое ядро в виде пиразинового, пиридазинового или пиримидинового кольца. На основе каждого представителя на протяжении не одного десятилетия разрабатываются и внедряются в медицинскую практику лекарственные средства. Однако, бензодиазиновые производные известны и как диазиновые красители, люминофоры, лазерные среды, хелатообразующие агенты, фотоматериалы. Интенсивно продолжающийся поиск новых органических компонент оптоэлектронных устройств, выяснение зависимости оптической активности соединений от строения, синтез перспективных представителей невозможен без расширения и обновления фундаментальной синтетической базы таких соединений. Поэтому развитие фундаментальных синтетических основ химии диазиновых соединений является **актуальной фундаментальной задачей**, решение которой **имеет огромное значение для практических целей** и позволит обеспечить широкий круг фотоактивных соединений и материалов на их основе.

Диссертационная работа Мошкиной Татьяны Николаевны содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы. Обзор литературы включает более 160 ссылок современной литературы по бензодиазинам донорно-акцепторной природы, аннелированных производных хинозолин-4(3Н)-она, а также бензодиазинам, содержащим в качестве заместителей координированные комплексы BF_3 . Все перечисленные направления соответствуют проведенным в диссертационной работе направлениям исследования. Автором на основе литературных данных выявлены **оригинальные** и мало разработанные направления исследований в данной области. Актуальными представляются тиофен-замещенные производные и комплексы с BF_3 .

Синтетическая часть диссертационной работы включает данные по получению производных хиназолинов с заместителями в 2-ом и 5-ом положениях азинового ядра. Во второе положение вводились фенильные, бифенильные заместители с донорными группами, а также тиофеновые, флуоренил- и цимантренил- фрагменты. Сочетание донорного заместителя во 2-ом положении и акцепторного хиназолинового фрагментов обеспечивало структуры донорно-акцепторного характера. Аналогично строились системы

на основе хиноксалины. Свободные для введения заместителей положения 2 и 3 хиноксалинового ядра позволили вводить по два донорных заместителя с получением V-образных хромофоров. Также были получены серии конденсированных производных на основе дибензохиноксалинов и полициклических производных хиназолинов. Всего в работе синтезировано более 100 новых соединений, которые были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа: ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{11}B - ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Доказательство структуры новых полученных соединений выглядит надежным и убедительным.

Большой и обстоятельной по объему является часть диссертации, посвященная оптическим исследованиям полученных соединений. Были определены области поглощения и люминесценции полученных соединений, рассчитаны квантовые выходы люминесценции и Стоксовы сдвиги. Автором проведен анализ влияния структуры и заместителей на проявляемые оптические характеристики. Спектральный анализ проводился в различных по природе растворителях, для ряда соединений проанализировано влияние кислотности среды или катионов на проявляемые оптические свойства. Таким образом, выявлены соединения, которые демонстрируют солватохромные, галохромные свойства, а также свойства оптических сенсоров на катионы металлов и нитросоединения. Явление сольватохромизма было использовано для построения графика зависимости Стоксова сдвига от полярности среды и расчета дипольных моментов молекул по уравнению Липперта-Матага. Оптические свойства полученных соединений изучались не только в растворах, но и в порошках. Для анализа данных широко использовались квантово-химические расчеты.

К интересным результатам можно отнести тот факт, что полученные комплексы BF_3 на основе производных хиназолинов продемонстрировали значительный Стоксов сдвиг. Известно, что красители на основе комплексы BF_3 демонстрируют очень маленький Стоксов сдвиг, что является существенным недостатком при использовании таких красителей, например, при проведении биологических исследований.

Следует отметить, что на всех этапах проведения исследовательской работы были, в основном, решены поставленные задачи, а **также получены новые оригинальные результаты.**

Таким образом, Мошкиной Татьяной Николаевной выполнено очень большое по объему, интересное и обстоятельное исследование, направленное на поиск новых хромофоров на основе бензодиазинов, а также установление взаимосвязи их структуры с оптическими характеристиками. Автором синтезирован широкий круг производных хиназолинов, хиноксалинов и хиназолин-4(3H)-онов, получены и проанализированы их оптические характеристики, продемонстрирована способность ряда соединений генерировать оптический отклик на присутствие кислот, катионов тяжелых металлов, нитропроизводных. **Основные положения и выводы диссертации обоснованы** и не вызывают сомнений.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны подходы и наработан широкий круг производных диазинов, поглощающих в различных областях спектра и демонстрирующих люминесценцию, зависящую как от структурных особенностей соединения, так и внешних условий. Такие соединения в будущем могут найти применение в качестве флуоресцентных маркеров в биологии, а также компонентов оптоэлектронных устройств.

По материалам диссертационной работы опубликовано 11 статей в рейтинговых международных научных изданиях и 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Можно отметить, что при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. Однако по работе можно сделать следующие замечания.

1. Исследование оптических характеристик полученных соединений представляет собой набор спектральных данных и текста с перечислением того, как меняется флуоресценция в случае изменения заместителей. Такое изложение вряд ли можно рассматривать как Обсуждение результатов. Ведь изменение интенсивности флуоресценции означает развитие конкурентных фотоиндуцированных процессов, которые возникают при изменении структуры хромофора. Следовало бы вскрыть причину наблюдаемых явлений, тогда полученные знания позволят в дальнейшем их использовать для управления оптическими свойствами соединений.
2. Почему только апротонные растворители использовались для анализа спектральных характеристик? А протонные растворители не проявляли специфических эффектов при сольватации?
3. На стр. 43 предположение о переносе энергии в соединениях **11a,b** выглядит странным, поскольку эти соединения (согласно в том числе и PCA) представляют собой единую плоскую хромофорную системы, в которой нет независимых фрагментов, между которыми мог бы происходить перенос энергии.
4. Для подтверждения, что хромофоры из серий **8, 20, 21, 29** и **51, 55** могут использоваться для количественного протонного анализа, следовало бы измерить и привести константы стабильности образующихся протонированных форм, а также разобраться в какой последовательности могут присоединяться протоны к нескольким атомам азота, присутствующим в молекулах.
5. Эффект AIE/AIEE наблюдается или только изучен для 4-морфолин-замещенных диазинов?
6. Как зависит образование комплексов металлов с хромофорами серий **45** и **46** от природы растворителя?

Высказанные замечания и ни в коей мере не умаляет достоинств работы. В целом диссертация производит впечатление очень хорошей работы в области органической химии.

Учитывая актуальность проведенного исследования, его объем, новизну, научную и практическую значимость полученных результатов, достоверность выводов, считаю, что диссертация соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней в УрФУ», а ее автор – Мошкина Татьяна Николаевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Федорова Ольга Анатольевна

Доктор химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия),
профессор,
заместитель директора
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Адрес: 119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28,
Телефон служ. +7(495)-939-93-02
e-mail: fedorova@ineos.ac.ru

Подпись Федоровой О. А. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН



(Гулакова Е. Н.)