

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента**  
**на диссертацию Мошкиной Татьяны Николаевны**  
**«Синтез новых флуорофоров на основе арил(гетарил)-замещённых**  
**хиназолинов, [иназолин-4(3H)-онов и хиноксалинов]», представленную**  
**на соискание ученой степени кандидата химических наук по**  
**специальности 1.4.3. Органическая химия**

Разработка новых эффективных методов направленного синтеза веществ, обладающих практически полезными свойствами, является одной из ключевых задач современной органической химии. При этом во всем мире особое внимание уделяется развитию химии гетероциклических производных ряда азинов и диазинов, которые широко распространены в живой природе, участвуют во многих важных биологических процессах, являются основой многих биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Аннелированные производные диазинов благодаря структурным особенностям и химическим свойствам нашли применение в качестве люминесцентных материалов для оптоэлектроники.

Учитывая огромную важность соединений ряда диазинов, сферу их применения в различных областях науки и техники, значимость для развития приоритетных и критических технологий, диссертационная работа Мошкиной Т.Н., посвященная разработке методов синтеза новых хромофоров на основе бензодиазинов, установлению взаимосвязи структуры и фотофизических свойств синтезированных соединений и поиска перспектив их практического применения, является, без сомнения, **актуальной**.

Об актуальности работы свидетельствует также поддержка проводимых исследований фондами РФФИ и РНФ.

Работа Мошкиной Т.Н. изложена на 162 страницах машинописного текста и содержит все необходимые формальные разделы – введение, обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований, методики проведения экспериментов и описание синтезированных соединений, выводы и список использованных литературных источников из 170 наименований, а также 5 приложений.

Первая глава включает обзор литературы (стр. 8-35), посвященной люминесцентным материалам и компонентам оптоэлектронных устройств на основе бензодиазиновых систем. В обзоре представлены сведения по фотофизическим свойствам известных представителей замещенных хиназолинов, хиноксалинов, аннелированных производных хиназолинона, а также комплексов фторида бора с бензодиазинами.

Текст логически структурирован, изложен ясно и грамотно с использованием четких формулировок, и охватывает необходимую информацию, в том числе новую, по заявленной теме, которая полностью

раскрыта, что позволяет оценить значимость собственных результатов, полученных автором, на фоне известных данных.

Из обзора следует, что широкое разнообразие методов синтеза и модификации бензодиазинового ядра открывает возможности тонкой настройки фотофизических свойств и получения целевых характеристик соединений. Известно несколько синтетических подходов к построению полициклических производных 2-арилхиназолин-4(3H)-она, аннелированных дифенилацетиленом. Отмечается, что варьирование природы и положения заместителей в бензодиазиновом кольце позволяет получать широкие ряды конденсированных структур. Вместе с тем, ряд известных 2,4-дизамещённых хиназолиновых хромофоров ограничен, отсутствуют систематические данные о взаимосвязи строения и фотофизических свойств этих соединений. Несмотря на большой интерес к хиноксалиновым хромофорам, 2,3-бис(5-арилтиен-2-ил)хиноксалины не описаны. Также, ограничены данные по исследованиям в области химии производных 2-тиенилхиназолин-4(3H)-она. Более того, не описаны полициклические производные хиназолинона, замещенные по тиофеновому фрагменту. Кроме того, согласно обобщенным в обзоре данным, 2-(2-гидроксифенил)хиназолин-4(3H)-оны и 2-(2-гидроксифенил)-4-фенилхиназолины для синтеза борсодержащих комплексов не применялись.

Обсуждение результатов приводится в главе 2 (стр. 36-93). Детальное ознакомление с материалами, приведенными в обсуждении результатов, с текстом автореферата, а также с публикациями Мошкиной Т.Н. позволяет сделать вывод, что сформулированная **цель работы успешно достигнута. Задачи**, поставленные в рамках диссертации, **успешно решены**. При этом получены **новые интересные результаты**, представляющие **фундаментальную значимость** и имеющие перспективы **практического использования**.

К таким результатам следует отнести разработанные методы получения массива разнообразных замещенных хиназолинов и хиноксалинов, хиназолинонов, а также дифторборатных комплексов на основе ряда полисопряженных гетерополициклических систем, содержащих набор заместителей, перспективный для изучения фотофизических свойств. Получены серии хромофоров на основе арил- или тиенилхиназолинов, - хиназолинонов. Разработаны методы Rh-катализируемого получения аннелированных производных на основе тиенил- (или фенил) замещенных хиназолинов и дифенилацетилена.

Полученные при выполнении исследований экспериментальные результаты позволили автору разработать препаративно эффективные методики синтеза новых хромофоров, показать возможность их применения в качестве люминесцентных рН-сенсоров, детекторов нитросоединений, катионов железа.

Результаты имеют высокую фундаментальную значимость и имеют перспективы практического применения в дальнейшем для дизайна возможных сенсорных устройств, красителей для визуализации, флуорофоров, обладающих заданными свойствами.

Важно, что в работе выявлена и обсуждена взаимосвязь между структурой и фотофизическими свойствами синтезированных соединений.

Следует отметить, что проведенные исследования выполнены на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Автором использован обширный набор современных физико-химических методов исследования (ЯМР, масс-спектрометрия, рентгено-структурный анализ, элементный анализ, УФ спектроскопия, хроматографические методы), которые применяются профессионально и обосновано. Новые синтезированные соединения исчерпывающе доказаны. Таким образом, достоверность полученных экспериментальных данных не вызывает сомнений.

Результаты получены лично автором или при его основополагающем вкладе. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, интерпретации и обобщении полученных результатов. Синтетические эксперименты выполнены автором непосредственно.

Важно подчеркнуть, что работа носит мультидисциплинарный характер и сочетает классический органический синтез, метало-катализируемое кросс-сочетание, синтез комплексов и изучение фотофизических свойств синтезированных соединений.

Все формальные требования по фактическому наполнению как обсуждения результатов, так и экспериментальной части соблюдены.

Диссертация в целом отвечает критериям научного единства. Результаты работы отражены в виде 11 статей в рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, рекомендованных ВАК РФ, в том числе в высокорейтинговых изданиях, а также представлены на международных конференциях в виде 6 научных докладов. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации. Выводы четко сформулированы и полностью отражают полученные результаты, которые в полной мере были донесены до научной общественности.

Принципиальных недостатков рецензируемая диссертация не имеет. Имеются лишь несколько дискуссионных моментов и вопросов.

1. Согласно классическому представлению, под термином «интермедиат» следует понимать промежуточное вещество с коротким временем жизни, радикал, карбокатион или карбанион. Однако в диссертации автор называет интермедиатами промежуточные соединения, которые достаточно устойчивы, могут быть выделены и охарактеризованы, по сути, являются «полупродуктами», прекурсорами конечных целевых флуорофоров. На взгляд оппонента, авторская трактовка термина

«интермедиат» не является корректной в большинстве использованных случаев.

2. В своей работе автор делает акцент на конечных целевых флуорофорах и люминофорах, что вполне обосновано с учетом сформулированных целей и задач, а также большого объема материала. Но все-таки жаль, что некоторые интересные моменты, связанные с синтезом промежуточных соединений, остались без подробного обсуждения. К таким моментам можно отнести особенности строения ряда промежуточных хиназолинонов, которые могут существовать в виде различных таутомеров, или, например, образование соединения 62, которое автор называет результатом «алкоголиза амидной группы». Однако в чем движущая сила такого процесса, в котором один из слабейших нуклеофилов (гексафторизопропанол) с высоким выходом замещает амидный азот, для которого замещение такого типа мало характерно, в работе не обсуждается. Вместе с тем, оппонент считает это не столько замечанием, сколько констатацией того, что в работе представлена интересная химия, которая может получить дальнейшее развитие.

3. В схеме 29 и в тексте на стр. 63 описано образование основания Шиффа 37а, при этом автор предполагает, что «наличие более сильного акцепторного заместителя препятствует формированию циклического продукта». Такое предположение представляется не логичным, поскольку наличие акцепторных заместителей должно увеличивать электрофильность азометинового атома углерода и, таким образом, образование цикла (соответствующего дигидрохиназолинона) в результате внутримолекулярного нуклеофильного присоединения аминогруппы к азометиновой группе будет протекать легче. А кроме того, на стр. 85 представлены соединения 64, которые являются основаниями Шиффа, но содержат в структуре весьма электронодонорные заместители.

4. На стр. 77 обсуждается очередность протонирования различных основных фрагментов для соединений 51. В случае соединения 51а предполагается, что в первую очередь будет протонироваться диэтиламинофенильная группа, а потом азагетероцикл. Однако азагетероцикл (хиноксалиновый фрагмент) содержит азоты пиридинового типа и является относительно сильным основанием. Для строгого обсуждения очередности протонирования необходимо определить экспериментально или как минимум рассчитать значения основности различных атомов азота в молекуле.

5. Текст хорошо оформлен, в работе очень мало опечаток. Однако удалось найти несогласованную фразу (стр. 37, 2-ой абзац); в схеме 28, по-видимому, в верхней строке пропущен  $\text{CuCl}_2$  и имеется лишняя запятая; разным структурам в схемах 31 и 32 присвоен одинаковый номер 51.

Представленные замечания не снижают ценности полученных результатов, во многом носят дискуссионный характер и лишь подтверждают неподдельный интерес к результатам работы.

В целом, диссертация Мошкиной Т.Н. «Синтез новых флуорофоров на основе арил(гетарил)-замещённых хиназолинов, [иназолин-4(3Н)-онов и хиноксалинов] представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная проблема по разработке эффективных синтетических подходов к получению массива новых полисопряженных полигетероциклических флуорофоров, систематически изучена их фотофизическая активность, предложены новые соединения, которые имеют перспективы практического использования.

Полученные в диссертации фундаментальные и практически-ориентированные результаты представляют важность для развития химии гетероциклических производных ряда хиназолина, хиназолинона, хиноксалина, тиофена, в том числе посредством реакций кросс-сочетания и каталитического аннелирования, а также для развития подходов к получению флуорофоров с заданными химическими, физическими и фотофизическими свойствами.

Работа вызывает хорошее общее впечатление. По актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов и по другим критериям диссертация удовлетворяет требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Представляемая работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия, а ее автор, Мошкина Татьяна Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

27 мая 2022 г.

Официальный оппонент:

**Розенцвейг Игорь Борисович,**

доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия),

доцент (специальность 02.00.03 – Органическая химия),

заместитель директора по научной работе,

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского

Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск.

e-mail: [i\\_roz@irioch.irk.ru](mailto:i_roz@irioch.irk.ru)

Рабочий телефон: +7 (3952) 511434

Почтовый адрес:

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.

+7 (3952) 51-14-31

[irk\\_inst\\_chem@irioch.irk.ru](mailto:irk_inst_chem@irioch.irk.ru)

[www.irkinstchem.ru](http://www.irkinstchem.ru)

