

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Мошкиной Татьяны Николаевны на тему «Синтез новых флуорофоров на основе арил(гетарил)-замещённых хиназолинов, хиназолин-4(3*H*)-онов и хиноксалинов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия.

Диссертация Мошкиной Татьяны Николаевны посвящена разработке методов синтеза новых гетероциклических соединений донорно-акцепторного типа (2,4-дизамещённых хиназолинов и 2,3-дизамещённых хиноксалинов), а также изучению фотофизических свойств. Описанная тема исследования является логическим продолжением многолетней работы, проводимой сотрудниками УрФУ и ИОС УрО РАН. Следует отметить, что изучаемые гетероциклы представляют собой прекрасную матрицу для построения на ее основе различных типов хромофоров, в том числе при введении донорных фрагментов создавать донорно-акцепторные системы с внутримолекулярным переносом заряда. Дополнительно данные основы содержат атомы азота, которые способны образовывать донорно-акцепторные связи и встраиваться в координационную сферу металлов, что расширяет возможности построения веществ, обладающих полезными свойствами. Более того, в работе описана перспективность использования полученных соединений как хемосенсоров для детектирования нитросоединений, являющихся взрывчатыми веществами, что в полной мере соответствует приоритетному направлению научно-технологического развития Российской Федерации в области противодействия терроризму, а также другие аналитические возможности получаемых соединений. Таким образом, представленная соискателем работа, бесспорно **является актуальной** и как с точки зрения развития методов органического синтеза, так и с точки зрения прикладного использования.

Диссертационная работа построена традиционно, изложена на 154 страницах и включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, заключение и список литературы, состоящий из 170 ссылок на различные источники. Дополнительно в работе присутствует ряд приложений, для большей иллюстративности работы. Следует отметить аккуратность оформления работы, в которой практически отсутствуют опечатки, что встречается довольно редко при написании такого объема научного текста.

Литературный обзор посвящён вопросам применения хиназолинов и хиноксалинов в качестве люминесцентных материалов и компонентов для

оптоэлектронных устройств. В обзоре обобщены сведения из 105 источников литературы, обзор завершается выводами, на основании которых автор формулирует цель исследования. Следует отметить, что название литературного обзора бензодиазины, но рассматриваются только два представителя бензодиазинов, хиназолины и хинаксолины, между тем еще два типа бензодиазинов (циннолины и фталозины) в обзоре не представлены, либо у них отсутствуют фотофизические свойства, либо обзор назван не совсем корректно.

Во второй части приводится обсуждение полученных результатов, которые можно разделить на несколько принципиальных раздела логически связанных общей идеей. Так в первой части приводятся данные по синтезу донорно-акцепторных систем на основе хиназолина и исследования их фотофизических свойств. Особый интерес представляют проведенные исследования в присутствии катионов металлов и в различной кислотности среды, что может быть использовано в аналитических целях. Вторая часть посвящена синтезу и модификации хиноксалиновых структур. Также следует отметить интересные результаты, полученные при исследовании их аналитических приложений, как для детекции нитросоединений, так и кислотности среды. Третья часть описывает методы синтеза полициклических производных хиназолинов. Четвертая часть посвящена, как показано в литературном обзоре перспективному для изучения направлению – синтезу и изучению свойств продуктов взаимодействия орто-гидроксифенилзамещенных хиназолонов с трифторидом бора. Несмотря на то, что в работе использовались довольно стандартные подходы к синтезу и модификации структуры изучаемых гетероциклов, построение столь сложных и больших структур является не самой тривиальной задачей. Стоит отметить большое количество целенаправленно синтезированных соискателем структур и не менее большой объем исследований фотофизических свойств и приложений.

В экспериментальной части работы приводятся исчерпывающие данные по методам синтеза исходных и конечных продуктов, а также полные физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений. Экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне, что не вызывает сомнений в достоверности полученных результатов. Все соединения были получены в препаративных количествах, их структура и чистота убедительно доказаны при помощи ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии, данных элементного и рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна полученных результатов не вызывает вопросов и состоит в синтезе новых 2,4-дизамещённых хиназолинов и 2,3-дизамещённых хиноксалинов и их модификации, а также анализе влияния модификации структуры на фотофизические свойства.

Практическая значимость работы очень высока и заключается не только в разработке методов синтеза новых соединений, но и в возможности некоторых из них выступать в качестве хемосенсоров для обнаружения различных высокоэнергетических нитроароматических соединений, а также катионов металлов и pH среды.

Материал защищаемой работы полностью отражен в автореферате и опубликованных статьях, а также апробирован на ряде конференций.

В целом диссертационное исследование изложено хорошо, но при прочтении диссертации возник ряд замечаний и вопросов.

1. Замечания по диссертации общего характера:

- Несмотря на всю важность практического использования полученных результатов, на мой взгляд в диссертации по органической химии больше внимания должно быть уделено синтезу, который хорошо отражен в публикациях, но практически не обсуждается в диссертации.

- На мой взгляд, заключение в диссертации, должно быть не перечислением полученного, а некоторым аналитическим выводом, более четко отвечающим о достижении, заявленном в введении и цели.

2. Вопросы по существу:

- Чем обусловлено отсутствие в литературном обзоре рассмотрения свойств циннолинов и фталазинов, которые, на мой взгляд, также можно отнести к бензодиазинам?

- За счет каких взаимодействий происходит связывание изучаемых хромофоров с нитросоединениями (особенно алифатическими) приводящее к тушению люминесценции?

- В ряде случаев (например, соединения 24, 23а, 25, 30, 55а-с и др.) выходы не достигают и 30 %, однако в тексте диссертации этот факт никак не прокомментирован. С чем связаны низкие выходы? Выделялись ли побочные продукты? И проводилась ли оптимизация реакций для увеличения выходов?

Необходимо отметить, что замечания и вопросы носят лишь частный характер и нисколько не умаляют общих достоинств данной работы.

С содержанием диссертации следует ознакомить Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (г. Казань), Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) и др.

Диссертационная работа Мошкиной Т.Н. является законченным научным исследованием, отличается научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных физико-химических методов анализа. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автореферат полноценно отражает проведенное исследование. Результаты исследования изложены в 17 печатной работе, в том числе в 11 научных статьях в рецензируемых журналах, соответствующих требованиям ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, предъявляемым к журналам, в которых должны быть опубликованы основные результаты работ.

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.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук
по специальности 1.4.3
органическая химия, доцент

—


Рубцов Александр Евгеньевич

Наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Должность:

Заведующий научно-исследовательской лабораторией органического синтеза

Адрес: 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Телефон: +7(342) 2396372

Адрес электронной почты: rubtsov@psu.ru



Подпись *А.Е. Рубцова* заверяю
Ученый секретарь совета
Е.Б. Андреев