

## ОТЗЫВ

Глушкова Владимира Александровича

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

В последние годы производные хиназолина находят все большее применение в медицинской химии и в поиске физиологически активных веществ, применяемых для борьбы с онкологическими заболеваниями. Среди них найдены ингибиторы ферментов, ответственных за развитие различных патологий. С другой стороны, арилзамещенные хиноксалины и хиназолины представляют собой удобную матрицу для конструирования хромофоров и люминофоров. Особый интерес для конструирования хромофоров Д- $\pi$ -А и Д- $\pi$ -А- $\pi$ -Д типов представляет сочетание акцепторного хиназолина с тиофеновым ядром, замещенным дополнительными электронодонорными заместителями. В связи с этим тема диссертации Мошкиной Т.Н., несомненно, актуальна.

**Научная новизна и теоретическая значимость работы.** Мошкина Т.Н. четко сформулировала цели и задачи исследования. Автором получен широкий ряд новых 2,4-дизамещённых хиназолинов и 2,3-дизамещённых хиноксалинов с 2,5-тиениленовым фрагментом. Изучены их фотофизические свойства в растворах и в порошке, чувствительность к полярности растворителя и кислотности среды. Проведён анализ влияния различных структурных фрагментов (электроноакцепторного, электронодонорного заместителя и  $\pi$ -спейсера) на фотофизические свойства в ряду хиназолинов. Для производных 4-цианохиназолинов, а также 2-(4-цианофенил)- и 2-(4-трифторметилфенил)хиназолинов оценены нелинейно-оптические свойства.

Катализируемое комплексами Rh(III) аннелирование дифенилацетилена к 2-(тиофен-2-ил)хиназолин-4(*3H*)-онам, содержащим различные заместители в тиофеновом кольце, привело к серии полициклических соединений. В случае 2-фенилхиназолин-4(*3H*)-она в результате алкоголиза амидной группы группы и двойного аннелирования дифенилацетилена в тех же условиях образовывалось производное бензонафтиридина.

Разработаны синтетические подходы к 2-(2-гидроксифенил)хиназолин-4(*3H*)-онам и 2-(2-гидроксифенил)-4-арилхиназолинам и получены дифторборатные комплексы на их основе. Изучено влияние заместителей в фенольном кольце на процесс фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса протона в 2-(2-гидроксифенил)хиназолин-4(*3H*)-онах, а также

показано возникновение/усиление люминесценции в результате агрегации (AIE/AIEE эффект) в данном ряду.

**Практическая значимость работы.** Расширен ряд  $\pi$ -конъюгированных флуорофоров Д- $\pi$ -А и Д- $\pi$ -А- $\pi$ -Д типа с хиназолиновым, хиназолин-4(3H)-оновым или хиноксалиновым остатком. Показана применимость 4-(морфолин-4-ил)хиназолинов в качестве люминесцентных рН-сенсоров, а также возможность генерирования белого излучения путём частичного протонирования. Выявлено, что все полученные 2-(2-гидроксифенил)хиназолин-4(3H)-оны обладают AIE/AIEE эффектом. Предложены структуры  $\text{BF}_2$  комплексов N,O-бензазиновых лигандов, характеризующиеся большими значениями сдвига Стокса.

Автором отмечена хорошая чувствительность 2,3-бис(арилтиенил)хиноксалинов к нитросоединениям как ароматической, так и алифатической природы, на основе чего могут быть разработаны хемосенсоры для нитросоединений.

**Достоверность полученных данных.** Для проведения исследования был применён широкий набор методов органического синтеза: реакции конденсации, нуклеофильного замещения, комплексообразования с эфиратом трехфтористого бора. Т.Н. Мошкина свободно владеет методологиями Pd-катализируемого кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы, а также и Rh(III)-катализируемой реакции C–H-функционализации. Для установления структурных особенностей соединений, а также для изучения фотофизических и электрохимических свойств использовано сертифицированное оборудование «Лаборатории комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов» ЦКП УрФУ; это методы: спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$ , масс-спектрометрия, ИК/КР-спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ. Для анализа геометрии и электронной структуры основного и возбуждённого состояния молекулы использованы квантово-химические расчёты.

**Публикации.** Основное содержание диссертационного исследования опубликовано в 17 научных работах, из них 11 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы Scopus и Web of Science, а также 6 тезисов в материалах конференций международного и российского уровня (в Москве, Екатеринбурге, Варшаве и Севилье).

Диссертационная работа Мошкиной Татьяны Николаевны «Синтез новых флуорофоров на основе арил(гетарил)-замещенных хиназолинов, хиназолин-4(3H)-онов и хиноксалинов» удовлетворяет всем требованиям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ.

Представляемая работа соответствует специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Автор диссертационного исследования «Синтез новых флуорофоров на основе арил(гетарил)-замещенных хиназолинов, хиназолин-4(3H)-онов и хиноксалинов» Мошкина Татьяна Николаевна несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Старший научный сотрудник лаборатории биологически активных соединений,  
доктор химических наук, доцент  
Глушков Владимир Александрович

Почтовый адрес: 614028, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.

Наименование организации: «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

Телефон: +7-(342)-237-82-66, +7-982-252-08-79.

Адрес электронной почты: glusha55@gmail.com

 /Глушков В.А./

«24» мая 2022 г.

Подпись доктора химических наук Глушкова Владимира Александровича удостоверяю.

Ученый секретарь «ИТХ УрО РАН»,  
к. т. н.



 Чернова Г. В.