

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Борисовой Ирины Александровны «Мероцианиновые красители на основе *n*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты: синтез и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Работа Борисовой представляет собой исследование в **актуальной** современной области науки – она посвящена исследованию мероцианиновых красителей, содержащих в качестве акцепторной компоненты – фрагмент производного циануксусной кислоты, а в качестве донорной – 1,2- и 1,4-дигидропиридиновый цикл; разработке методов синтеза таких соединений, получению красителей с различной длиной полиеновой цепи и набором заместителей в разных частях молекулы красителей. Эти соединения содержат в своей структуре выраженную систему сопряжения, в которой донорный заместитель сопряжен с акцептором. Мероцианиновые красители находят широкое применение в различных областях науки и техники. Такие красители являются перспективными материалами для нелинейной оптики, лазерных технологий, устройств преобразования солнечной энергии. Фото- и термохромные свойства мероцианиновых красителей представляют интерес для создания элементов оптической памяти и переключателей, фотоконтролируемых ферромагнетиков, оптических датчиков на ионы металлов и биологические объекты. Мероцианины находят применение как фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии и радиационные сенсорициализаторы для лечения опухолей. Нет сомнений, что данная работа весьма интересна и актуальна.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, обзора литературы, посвященного синтезу и свойствам мероцианиновых красителей, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 201 источник. Материал диссертационной работы изложен на 124 страницах и включает 42 схемы, 19 таблиц, 41 рисунок.

Во Введении обоснованы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость, даны об апробации результатов, информация про публикации по теме диссертации, указаны структура и объем диссертации.

Первая глава работы (обзор литературы) посвящена обобщению литературных данных по синтезу, строению и применению мероцианиновых систем, содержащих в качестве донорного заместителя гетероциклический фрагмент, а в качестве акцепторного – различные производные СН-кислот. Она хорошо подготавливает читателя к оценке полученных в работе результатов.

Основные **научно-практические достижения** диссертации кратко могут быть выражены следующим образом. Автором разработаны удобные методы синтеза мероцианиновых красителей на основе производных циануксусной кислоты и *N*-замещенных азиниевых солей, изучены и систематизированы физико-химические свойства полученных красителей. Показано, что замена метиновой группы в α -положении полиеновой цепи, по отношению к дигидропиридиновому циклу, на атом азота существенно изменяет перераспределение электронной плотности в молекуле красителя, сдвигая максимум поглощения в коротковолновую область. Разработаны методы синтеза красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи, в том числе содержащие арильные заместители как на атоме азота дигидропиридинового фрагмента, так и в γ -положении полиеновой цепи. Максимум поглощения таких красителей смещен в длинноволновую область спектра в район 600 нм. Найдено, что протонирование всех полученных мероцианиновых красителей протекает преимущественно по α -положению полиеновой цепи относительно дигидропиридинового цикла, что косвенно свидетельствует о нахождении в данном положении наибольшей электронной плотности. Установлено, что замена одной из цианогрупп в акцепторном фрагменте на сложноэфирную или тиоамидную группу, приводит к батохромному смещению максимума поглощения на 5 - 20 и 40 - 65 нм соответственно. Введение в структуру молекулы красителя арильного заместителя так же сопровождается смещением максимума поглощения в длинноволновую область на 15 – 20 нм. На основе

проведенных исследований предложен подход к получению мероцианиновых красителей с плавным изменением спектральных характеристик в широком диапазоне длин волн посредством трансформации структуры красителя.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 3 статьях, опубликованных в журналах из перечня научных изданий ВАК РФ, и 4 тезисах докладов научных конференций. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Борисовой И.А. можно заявить, что *запланированные результаты достигнуты*. Автореферат и публикации полностью **отражают** содержание диссертации. Следует отметить очень высокое качество оформления диссертации.

При анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний, которые не мешают высокой оценке работы:

1. Не все схемы автореферата содержат расшифровку заместителей, не везде на схемах диссертации приведены выходы.
2. В автореферате приводятся обобщение структур производных 2- и 4-пиколина, что затрудняет их восприятие.
3. Предположения об образовании ассоциатов красителей в растворе можно было подтвердить с помощью спектров DOSY.
4. Для ряда соединений в экспериментальной части не приведены данные спектров ^{13}C ЯМР, данные микроанализа или масс-спектры высокого разрешения.
5. Работу могли бы украсить структурные данные ряда полученных соединений. С помощью РСА можно было бы надежнее говорить о длинах связей в структурах полученных красителях.

Работа Борисовой И.А. представляет собой законченное исследование, направленное на решение важной научно-технической проблемы: создание новых мероцианиновых красителей. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.03 - Органическая химия в областях исследований: 1. Выделение и очистка новых соединений; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Мероцианиновые красители на основе *n*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты: синтез и свойства» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в последней редакции от 2016 года), а ее автор, Борисова Ирина Александровна, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой органической химии

Химического факультета МГУ

доктор химических наук, профессор

Ненайденко Валентин Георгиевич



Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: nenajdenko@org.chem.msu.ru

10 декабря 2018 г.

