

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сотниковой Юлии Андреевны «Синтез и исследование краунсодержащих полигетероциклических производных», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Сотниковой Юлии Андреевны представляет собой большое экспериментальное исследование в области органической и физической химии и является продолжением и развитием цикла работ, направленных на разработку высокоэффективных методов синтеза функционально замещенных азот-, сера- и кислородсодержащих макроциклов – селективных полифункциональных рецепторов катионов, анионов и малых молекул. В качестве объектов исследования выбраны три группы соединений: краун-содержащие бензотиазолиевые красители, имидазофенантролины и имидазопиридин. Каждый тип выбранных соединений может оказаться селективным для определения своего типа субстрата. Основная новизна диссертационной работы состоит в том, что изучаемые соединения должны в итоге быть перспективными для разработки мультипараметрических сенсоров, то есть обеспечивать значимый отклик одновременно по нескольким параметрам, например, оптический и электрохимический отклики.

В связи с этим цель работы, заключающаяся в разработке методов синтеза полигетероциклических производных донорно-акцепторного типа, содержащих краун-эфирный и различные гетероциклические фрагменты, изучении процесса комплексообразования полученных соединений с катионами металлов, а также влияния структурных особенностей соединений на возникающие оптические и электрохимические эффекты при комплексообразовании, несомненно, актуальна. Для решения поставленных задач было необходимо разработать эффективные методы синтеза азот- и кислородсодержащих макроциклических соединений, включающих фрагменты тиофенов, стироловых красителей, тетратиафульвалена.

Направленному получению целевых соединений и посвящена синтетическая часть диссертационной работы. Синтетическую часть работы очень гармонично дополняют подробные физико-химические исследования комплексообразования полученных рецепторов с щелочноземельными и переходными металлами. В результате научная новизна данного исследования характеризуется следующими основными моментами: разработаны методы синтеза неописанных ранее донорно-акцепторных моно- и дитопных полигетероциклических систем, содержащих 15-краун-5-эфирный фрагмент, и исследованы их оптические и электрохимические свойства, в том числе при комплексообразовании с катионами магния; найден краунсодержащий бензотиазольный лиганд, содержащий тиофеновую цепочку, показано, что он является мультипараметрическим сенсором с оптическим и электрохимическим откликом на катионы магния; найдены условия получения и устойчивого существования смешанного Zn(II)–Ca(II) комплекса на основе азраунсодержащего имидазофенантролина; установлена зависимость кинетической стабильности имидазофенантролиновых комплексов меди (II) в зависимости от структуры лигандов; обнаружен процесс самопроизвольного темнового и фотоиндуцированного восстановления комплексов меди (II) до комплексов меди (I) в случае лигандов донорно-акцепторного типа; установлено, что модификация поверхности полупроводниковых оксидов цинка и олова в составе газового сенсорного элемента с помощью тетраафульваленсодержащего красителя позволяет улучшить характеристики сенсора по отношению к NO₂.

Кроме того, важным достижением работы, определяющим ее фундаментальный характер, является систематическое изучение влияния геометрического и электронного строения молекулярного рецептора на его комплексообразующие, а значит и сенсорные свойства. Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что полученные в работе соединения могут быть использованы в качестве химических мультипараметрических сенсоров на катионы металлов различной природы,

а также в качестве гибридных сенсорных материалов на основе полупроводниковых оксидов цинка и олова на различные газы.

Данная работа является прекрасным примером сочетания различных физико-химических методов исследования (электронная спектrophотометрия, флуоресценция, ЯМР, масс-спектрометрия и квантово-химические расчеты) для получения наиболее полной информации об электронном строении координационных соединений и установлении закономерностей «структура - свойство». Приведенный комплексный, подробный анализ геометрического и электронного строения полученных соединений различными методами обуславливает достоверность всех полученных результатов.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, приложений и списка литературы. Обзор литературы посвящен обобщению данных по синтезу и исследованию свойств различных типов краун- и псевдокраунсодержащих олиготиофеновых систем, в которых тиофеновые фрагменты по-разному соединены с краун-эфирными частями молекулы и другими функциональными группами. Обзор представляет собой систематически проанализированный массив литературных данных (205 ссылок) по 2015 год включительно. Необходимо отметить, что большая часть литературных источников приходится на последнее десятилетие.

Обсуждение результатов состоит из семи разделов, посвященных подробному анализу полученных результатов, три из которых посвящены синтезу целевых соединений, три – изучению комплексообразования. Отдельный раздел посвящен разработке элементов электрических сенсоров для определения газов. Экспериментальная часть содержит достаточно подробное описание методов и методик синтезов, проведенных в данном исследовании, а также данных по их идентификации. В выводах четко сформулированы полученные Сотниковой Ю.А. результаты.

Выполнено сложное, логически обоснованное исследование, в ходе проведения которого соискатель показал себя высокопрофессиональным химиком, способным самостоятельно ставить и решать сложные научные задачи. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основные положения диссертации, изложенные в 6-ти статьях и 4-ти тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Принципиальных замечаний нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы, пожелания и неточности, встречающиеся в работе:

-В работе подробным образом изучаются оптические свойства полученных лигандов и их металлокомплексов, однако нигде не приводятся молярные коэффициенты экстинкции. Проводилось ли изучение соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера для целевых соединений и как результат, могут ли эти соединения само-собираться в растворах? Изучалось ли влияние растворителя на оптические и комплексообразующие свойства лигандов?

-В работе детально изучено строение исследованных соединений в растворах. Известно ли что-то об их структуре в твердом виде? Проводились ли попытки вырастить монокристаллы лигандов и их металлокомплексов? Интересно было бы сопоставить результаты, полученные для растворов и твердых соединений.

-На рис. 2 (стр.82), рис. 20 (стр.102), рис.34 (стр.118), рис.35 (стр.119) приводятся данные спектрофотометрического титрования. Во всех случаях в спектрах присутствует несколько наборов изобестических точек, то есть в растворах присутствуют несколько типов комплексов. Однако в тексте диссертации это не обсуждается.

-В разделе по разработке сенсоров на диоксид азота описано изготовление гибридного материала, однако в диссертации отсутствует какая-либо характеристика полученного материала.

- В диссертации встречаются опечатки и неточности, но их количество мало. В тексте литобзора практически отсутствуют ссылки на схемы. Некорректно использовать термин УФ-спектроскопия, когда спектры записываются до 500 нм и выше. На рис. П4 и П7 не приведены расчетные данные, хотя они указаны в подписях к этим рисункам.

Замечания носят частный характер и не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе, которая является законченным исследованием и отличается научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне, с использованием самых современных физико-химических методов исследования.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости диссертационная работа Сотниковой Ю.А. соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года. Диссертационная работа соответствует паспортам специальностей 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия, а ее автор – Сотникова Юлия Андреевна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по вышеназванным специальностям.

Главный научный сотрудник лаборатории
координационной химии щелочных и
редких металлов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук

доктор химических наук, профессор

Горбунова Юлия Германовна

119071, Москва, Ленинский проспект 31

E-mail: yulia@igic.ras.ru

Тел. +74959554874



5 октября 2015 г.