

Отзыв

официального оппонента Травеня Валерия Фёдоровича
по диссертационной работе Ощепкова Александра Сергеевича
«Синтез, оптические и комплексообразующие свойства
полиаминозамещенных и краун-эфир-содержащих производных 1,8-
нафталимида»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Актуальность темы диссертации

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений. Детектирование катионов металлов представляют значительный интерес для практических приложений современной химии и применяется, например, в таких областях, как диагностика и лечение заболеваний, клиническая токсикология, оценка техногенного загрязнения окружающей среды, контроль и утилизация промышленных отходов. Несмотря на то, что известно большое количество оптических сенсоров, проблема разработки новых флуоресцентных сенсоров остается актуальной задачей в связи с развитием новых технических возможностей аналитического оборудования, а также новых задач в экологии, биохимии и медицине.

Одной из наиболее перспективных платформ для создания флуоресцентных сенсоров является 1,8-нафталимид. В настоящей диссертационной работе основное внимание уделено разработке двух типов замещенных 1,8-нафталимидов – аминозамещенным и краунсодержащим.

Общая структура работы

Диссертация А.С. Ощепкова состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Материал диссертации изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 37 рисунков, 77 схем. Список цитируемой литературы включает 168 наименований.

Литературный обзор

Литературный обзор посвящен синтезу, спектральным и лигандным свойствам производных 1,8-нафталимида. Подробно обсуждены вопросы замещения галогена и нитрогруппы в положении 4 нафталимида на фрагменты аминов и краун-содержащих структур. Автор подробно обсудил в литературном обзоре именно те вопросы, которые решались им в ходе выполнения диссертационной работы. Особое внимание уделено производным 1,8-нафталимида, в которых реализуются внутримолекулярный перенос заряда (ICT-сенсоры) и фотоиндуцируемый перенос электрона (PET-сенсоры). Именно эти механизмы управления флуоресценцией реализуются в сенсорных структурах обсуждаемого ряда соединений.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Новизна диссертационной работы заключается в создании новых синтетических подходов в конструировании новых сенсорных структур. К числу наиболее интересных находок можно отнести следующие.

1. Изучены особенности реакции аминирования *пара*-нитрофторбензола кипячением реагентов в среде ацетонитрила в присутствии или отсутствии оснований – карбонатов щелочных металлов. Установлено, что данный метод является подходящим для синтеза арилзамещенных азакраун-эфиров с различной комбинацией гетероатомов азота и кислорода, причем в зависимости от количества атомов кислорода в макроцикле арилирование может быть проведено как в присутствии, так и в отсутствие основания. Важным наблюдением явился факт исключительного моноарилолирования даже при применении диазакраун-эфира, циклама и циклена, а также избытка *пара*-нитрофторбензола.
2. Ключевой стадией в синтезе N-арилзамещенных нафталимидов явилось ацилирование первичных ароматических аминов 4-нитронафталевым ангидридом или 4-бромнафталевым ангидридом. Оба ангидрида являются хорошими ацилирующими агентами. Автор

показал, что для получения N-фенил-1,8-нафталимидов, содержащих как тиа- так и азакраун-эфирные группы, можно применить две синтетические схемы. Первая предполагает имидирование нафталенового ангидрида краунсодержащими анилинами и демонстрирует лучшие выходы для бензотиакраун-нафталимидных производных. Вторая схема показывает более высокие выходы для бензоазакраунэфирсодержащих нафталимидов. Реакция макроциклизации в этом случае протекает с применением (окса)алкандитиолов и (окса)алкан-N-метиламинов, причем в мягких условиях, что позволяет рекомендовать ее для синтеза азакраун-эфирсодержащих нафталимидов, имеющих функциональные заместители в структуре молекулы, неустойчивые в жестких условиях синтеза.

3. Замещением атома брома в положении 4 нафталинового ядра в составе ангидрида нафталеновой кислоты и последующим аминированием полученного краун-содержащего ангидрида н-бутиламином автор разработал новую схему получения соответствующего нафталимида с выходом, вдвое превышающем известный из литературы.
4. Синтезированы производные 1,8-нафталимида, пригодные для получения новых флуоресцентных гелей. На основе аллил-производного азакраун-содержащего 1,8-нафталимида и N,N-диметилакриламида получены сополимеры. Изучение влияния условий синтеза на свойства образующихся материалов и произведена оценка изменения их оптических характеристик при комплексообразовании с катионами металлов. Последующее изучение полученных гелей показало, что краун-содержащие производные нафталимида сохраняют свойства флуоресцентных рецепторов по отношению к катионам кальция и бария в составе полимерных гелей.
5. Предложены методы получения 1,8-нафталимидов, содержащих полиаминные группы в составе N-заместителя и в 4-ом положении

нафталинового ядра. Изучение комплексообразования полученных полиамин-содержащих нафталимидов с оксоанионами (NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, HCO_3^-) в водных растворах выявило их селективность к пирофосфат-аниону.

Все перечисленные результаты диссертационной работы получены на высоком научном и экспериментальном уровне. Они существенно расширяют возможности синтеза сложных полимакроциклических структур, обладающих эффективной флуоресценцией и сенсорными свойствами.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как все новые соединения проанализированы современными физико-химическими методами: спектроскопия ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , масс-спектрометрия. Состав полученных соединений подтвержден данными элементного анализа

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Получены новые аза- и тиакраунсодержащие N-арил-1,8-нафталимиды, демонстрирующие свойства флуоресцентных сенсоров на катионы металлов в органических и водных растворах. На новые соединения был получен патент.

Впервые получены мономеры на основе краунсодержащих 1,8-нафталимидов для получения флуоресцентных криогелей. Показано, что сенсорные свойства флуоресцентных рецепторов сохраняются при переходе от органических растворов к полимерным гелям на основе N,N-диметилакриламида. На новые аллилсодержащие 1,8-нафталимиды и гели на их основе подана заявка на патент.

Общая характеристика диссертационной работы

В полном соответствии с поставленными задачами автором разработаны методы получения производных 1,8-нафталимида, показавших свойства эффективных флуоресцентных сенсоров.

Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации. Опубликованные работы в достаточной мере отражают основные результаты исследования. Содержание диссертации и опубликованных работ соответствуют теме диссертации и научной специальности.

Замечания

При ознакомлении с работой можно сделать некоторые замечания.

1. Автор не акцентирует внимание на новизне своих находок. Это, в первую очередь, касается схем синтеза, которые он применил для получения целевых структур.
2. Некоторые разделы диссертации даны чрезмерно лаконично. Например, раздел 4.5.2. Изучение комплексообразования с помощью спектроскопии ^1H ЯМР состоит из нескольких строчек. Не приведены соответствующие кривые титрования, не дана оценка точности определения констант, не дано ни одного примера. Более подробное описание метода представило бы интерес, поскольку ЯМР-спектроскопия не часто применяется для изучения комплексообразования.
3. Вместо «нафталиевая кислота» лучше все-таки говорить «нафталева кислота».

Заключение по диссертационной работе в целом

Высказанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы. В целом, рецензируемая диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Полученные научные результаты имеют существенное значение для расширения класса флуоресцентных сенсоров.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа удовлетворяет всем требованиям п. 2 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденного Ректором Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 27 октября 2016 года, предъявляемым к кандидатской диссертации на соискание учёной степени кандидата наук. В работе изучены новые синтетические методы, позволяющие в ряду производных 1,8-нафталимида получать эффективные флуоресцентные сенсоры.

Автор работы Ощепков Александр Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук по специальности
02.00.03 – органическая химия.
Заслуженный деятель науки РФ,
профессор



Валерий Фёдорович Травень

Почтовый адрес
составителя:

125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл.,
д. 9

Телефон:

8-(499)-978-94-07

Адрес электронной почты:

valerii.traven@gmail.com

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
Руководитель ВХК РАН, д.х.н., профессор

Должность:

Подпись В. Ф. Травеня заверяю:
Ученый секретарь Российского химико-
технологического университета
имени Д. И. Менделеева



Калинина Нина Константиновна