

ОТЗЫВ

официального оппонента Перекалина Дмитрия Сергеевича на диссертационную работу Ощепкова Александра Сергеевича «Синтез, оптические и комплексообразующие свойства полиаминозамещенных и краун-эфир-содержащих производных 1,8-нафталимида», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Ощепкова Александра Сергеевича посвящена синтезу разнообразных флуоресцентных рецепторов на катионы и анионы. Несмотря на широкое исследование подобных рецепторов в последнее время, эта тематика остается важной благодаря появлению новых задач, связанных с биохимическими и экологическими исследованиями. Поэтому научная проблема, решаемая в рамках представленной работы является **актуальной и имеет не только фундаментальную, но и практическую значимость.**

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Литературный обзор удачно разбит на несколько разделов и посвящен синтезу нафталиimidных рецепторов на катионы и анионы. Он хорошо отражает картину современного состояния данной области и позволяет рассмотреть полученные автором результаты в общем контексте. Среди научных результатов, полученных автором, наиболее важными и интересными представляются следующие:

1. Разработанный удобный метод синтеза арильных производных азакраун-эфиров и последующего встраивания их в молекулы нафталиimidов. Благодаря своей простоте, этот метод может быть использован другими исследователями для решения широкого круга задач.
2. Разработанные методы синтеза 1,8-нафталиimidов, содержащих полиаминные группы в составе N-заместителя и 4-ом положении нафталиинового ядра. На основе предложенного подхода автору

удалось получить ряд нафталимидных рецепторов на анионы, обладающих хорошей растворимостью в воде.

Экспериментальная часть диссертации соответствует современному уровню научных исследований: синтезированные соединения, как правило, охарактеризованы несколькими физико-химическими методами, включая спектроскопию ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектры и элементный анализ. **Полученные автором результаты и сформулированные на основе их выводы следует считать обоснованными и достоверными.**

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Автором были обнаружены некоторые интересные реакции и явления, но их причины иногда были исследованы поверхностно. Например, в реакции азакраун эфиров с п-нитрофторбензолом образуются только продукты моноарилрования (раздел 3.1.2.2 диссертации). Было бы полезно попытаться объяснить это наблюдение (возможно, продукт выпадает из реакционной смеси?). Также для оценки влияния темплатного эффекта в этой реакции следовало сравнить реакции с разными типами оснований, например, K_2CO_3 и Et_3N (а не реакции в присутствии и в отсутствии основания, как это сделано в работе).
2. В ряде случаев автор недостаточно внимательно отнесся к описанию экспериментальной части, в частности, методов очистки полученных соединений и оценки их чистоты. Например, для удаления защитной Вос-группы в соединении **79** (**56** – в автореферате) используется раствор HCl , после чего реакционную смесь упаривают в вакууме. При этом в диссертации написано, что в качестве продукта образуется свободный амин, а его выход количественный (масса не дана). На самом деле, в таких условиях должен образоваться гидрохлорид амина, причем количество связанного HCl сложно точно предсказать, поскольку молекула продукта **80** содержит 7 основных амино групп. Рассчитать выход в

таких условиях трудно. Полагаю, что автор диссертационной работы прекрасно понимает этот факт и подобные ошибки – просто следствие невнимательности к деталям.

3. Для описания поведения полиамминных рецепторов на анионы автор выдвигает довольно сложные гипотезы, которые следовало бы точнее обосновать, а лучше – подтвердить (или опровергнуть) при помощи дополнительных экспериментов. Например, для соединения **80** (**57** в автореферате) предполагается, что «координация аниона сопровождается протонированием амино-групп нафталимидного рецептора», что приводит к разгоранию флуоресценции. При этом эффект разгорания наблюдается в широком диапазоне рН 2-12, хотя по данным титрования для разгорания флуоресценции в отсутствие аниона необходимо протонирование 6 амино-групп. Как выглядит такое протонирование при рН=12? Возможно автор имеет ввиду, что анион стабилизирует протонированные формы при помощи водородных связей, но даже в этом случае следовало бы обсудить, почему такие прочные связи образует именно пиррофосфат, а не дигидрофосфат ион.
4. Для проведения адекватной оценки энергии и локализации орбиталей лучше было использовать более точные методы квантово-химических расчетов (в работе использован полуэмпирический метод РМ6, стр. 62 диссертации). В этом случае можно было бы сопоставить полученные данные об энергии орбиталей и длин волн поглощения и флуоресценции.
5. Местами в работе используются неудачные термины, например, «анионные рецепторы» (вместо рецепторов для анионов), «комплексообразование с протоном» и т.д.

Эти замечания не снижают общую положительную оценку диссертации. Работа Ощепкова А.С. содержит решение синтетической задачи, имеющей существенное значение для развития органической химии

рецепторов. Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате и научных статьях, опубликованных в рецензируемых международных журналах и реферируемых в базе данных Web of Science. Результаты были также представлены на ряде российских конференциях. Разработанные А.С. Ощепковым методы могут быть использованы для исследований в лабораториях МГУ им. М. В. Ломоносова, СПбГУ, ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ИОХФ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН и в других научных коллективах.

Представленная диссертационная работа по поставленным задачам, объему выполненных исследований и новизне полученных результатов соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в 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. Таким образом, Ощепков Александр Сергеевич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук по специальности
02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Старший научный сотрудник ИНЭОС РАН

Перекалин Дмитрий Сергеевич

ФГБУН Институт элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова РАН,

Адрес: 119991, Москва, ул. Вавилова 28.

Телефон: +7-499-135-9367;

Адрес электронной почты: dsp@ineos.ac.ru

ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН

