

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор «ИТХ УрО РАН»,
д.т.н., профессор В.Н.Стрельников

07 ноября 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Ксении Игоревны Луговик на тему: «Новые производные тиофена и тиазола. Синтез и фотофизические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-Органическая химия.

Диссертационная работа К.И.Луговик посвящена разработке методов синтеза гетероциклических соединений – тиазолов и тиофенов, их комплексообразования с эфиратом трёхфтористого бора, а также изучение фотофизических свойств синтезированных продуктов. Учитывая большой интерес к получению новых соединений для нужд органической электроники тему диссертации следует признать **актуальной**.

Диссертационная работа написана по классической схеме и включает в себя введение, обзор литературы по теме диссертации, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть и список цитируемой литературы. Диссертационная работа написана на 226 страницах, содержит 92 схемы реакций, 42 таблицы, 53 рисунка и 125 наименований цитируемой литературы.

Во **введении** автор останавливается на актуальности темы исследования, степени её разработанности, цели, научной новизне и теоретической значимости работы.

Литературный обзор посвящён синтезу и свойствам аминокпропентиоамидов.

Автором подробно рассмотрены пути синтеза исходных аминопропентиоамидов за счёт взаимодействия енаминокетонов или енаминоэфиров с изотиоцианатами, модификации енаминов, содержащих нитрильную группу, конденсации тиоамидов с ацетальми или реактивом Вильсмейера, трёхкомпонентной конденсации тиоамидов с аминами и триэтилформиатом и конденсации 3-оксобутантиоамидов с аминами.

Кроме того, приведены примеры синтеза целевых соединений заменой атома хлора в 1-хлоринамидиенивых солях действием сульфида натрия, взаимодействием лактимных эфиров с цианотиоацетамидами и взаимодействием тиоиндоксила с реактивом Вильсмейера.

Литературный обзор содержит также данные о структурных и спектральных особенностях аминопропентиоамидов и их химических свойствах, включая реакции с электрофильными реагентами, диенофилами, окислительную циклизацию, комплексообразование и биологическую активность.

На основании литературного обзора автор делает выводы о необходимости проведения исследования.

Структура и объём литературного обзора существенных возражений не вызывают.

Во второй главе (**обсуждение результатов**) приведены данные о синтезе и трансформациях аминопропентиоамидов, в которых имеется четыре реакционных центра.

Диссертант начинает обсуждение результатов с общей схемы получения возможных соединений на основе аминопропентиоамидов и далее ставит задачи, которые необходимо решить в ходе исследования.

Для синтеза исходных аминопропентиоамидов, содержащих NH_2 -группу в амидной части К.И.Луговик использует взаимодействие цианотиоацетамида с диметилацеталем диметилформамида и последующее переаминирование с применением представительного набора замещённых анилинов, в то время как для получения алкилзамещённых амидов ей был

разработан двухстадийный метод, отличающийся последовательностью тионирования реактивом Лоуссона.

При изучении реакций 2-цианотиоакриламидов с диенофилами – ДМАД и N-замещёнными малеимидами – К.И.Луговик установлено образование продуктов [4+2]-циклоприсоединения – производных 1,4-дигидротиопирана и тиопирано[2,3-с]пиррола и обсуждено различие в реакциях с указанными диенофилами 2-цианотиоакриламидов и арилгидразонотиоамидов.

Как показано диссертантом, в отличие от 2-цианотиоакриламидов взаимодействие пропентиоамидов **8** протекает не как [4+2]-циклоприсоединение, а последовательно, с образованием производных тиазолидинонов, причём, в отличие от реакций [4+2]-циклоприсоединения, с эквивалентным соотношением реагентов.

В то же время пропентиоамиды, содержащие вторичную аминогруппу, при реакции с ДМАД в уксусной кислоте образуют два ряда продуктов – оксаэтилидентиазолидиноны (причём наблюдается гидролиз енаминного фрагмента с образованием альдегида) и тиопираны, которые во всех случаях являются минорными продуктами.

Интересно, что N-бензилпропентиоамид при комнатной температуре даёт в реакции с ДМАД исключительно тиопираны, тогда как добавление ТЭА приводит к образованию тиазолидинона.

К.И.Луговик установила также, что реакция [4+2]-циклоприсоединения аминопропентиоамидов с циклической алкиламиногруппой идёт только с малеимидом и показала роль атомов водорода в элиминировании молекулы ариламина.

При изучении взаимодействия аминопропиламидов с α -галогенкарбонильными соединениями диссертант установила, что с 2-бромацетофенонами с хорошим выходом образуются ранее не описанные производные тиазолилакрилонитрилов, тогда как для получения аналогичных продуктов из арилгидразонотиоацетамидов необходимо добавление ТЭА.

К.И.Луговик установила также, что ариламинопропентиоамиды при взаимодействии с фенацилбромидами в ДМФА при 80°C образуют функционализированные тиофены, причём её проведена не только оптимизация условий реакции, но и, на основе квантово-химических расчётов, объяснено направление реакции. Это позволило диссертанту вовлечь в реакцию и алифатические α -галогенкетоны и, за счёт ацетилпроизводных тиофенов, провести их модификацию.

Логичным и обоснованным выглядит использование комплексов полученных азотсодержащих гетероциклов с эфиратом трёхфтористого бора, что позволило получить ряд ранее не описанных 1,3,2-диазаборининов, 1,2,4,3-триазаборининов и 5-(1,3,2-оксазаборинин-6-ил)тиофенов, причём автор провёл оптимизацию условий проведения реакции.

Несомненным достоинством работы является тщательное изучение фотофизических свойств синтезированных соединений, проведённое на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автором изучены УФ-спектры и спектры флуоресценции, установлены некоторые закономерности влияния заместителей и влияние растворителя, проведено сравнение спектров свободных лигандов и их комплексов с бором, определён сдвиг Стокса и квантовый выход флуоресценции, квантово-химическими исследованиями определены уровни НОМО и LUMO. Всё это позволило К.И.Луговик предложить использовать полученные флорофоры для биовизуализации живых органелл и показать, что, в отличие от коммерчески доступных флуорофоров, предлагаемые вещества обладают высокой фотостабильностью.

Экспериментальная часть позволяет воспроизвести полученные результаты. Все синтезированные соединения охарактеризованы современным набором физико-химических методов анализа, включая ИК спектроскопию, ЯМР спектроскопию ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрию прямого ввода и рентгено-структурный анализ. Результаты и их интерпретация сомнения не вызывают.

Заключение соответствует найденным результатам.

Приложения весьма информативны и позволяют оценить объём выполненного исследования.

Автореферат диссертации адекватен её содержанию.

Список литературы соответствует литературному обзору и обсуждению результатов.

Вместе с тем работа не лишена некоторых неточностей, относящихся, впрочем, к оформлению работы.

В работе встречаются опечатки, например, на с.49, 121, 122, 128, 134, 138, 166.

В **Заключении** в диссертации пункты разделяются то точкой, то точкой с запятой (в автореферате правильно). Кроме того, в тексте и автореферате в п.5 указаны «ноно»частицы вместо «нано».

Из **Экспериментальной части** неясно, проводилась ли кристаллизация большинства соединений.

На с. 49 более убедительно было бы проведение реакции с эфиром малеиновой кислоты.

На с. 123 несколько непонятен «этаноловый спирт».

В методе А на с. 131 неясна дальнейшая обработка вещества: сушка? Промывание? Кристаллизация?

На с. 133 данные по азоту для соединения **19з** какие-то невообразимые, кроме того данные по азоту для соединений **23и** (с.137), **22а** (с.138) и **42з** (с.151) существенно не совпадают с расчётными.

На с. 148 (соед. **40и**) и с. 149 (соед. **41г**) названия соединений даны на английском языке.

На с. 149 непонятно приведение данных расчёта содержания S без приведения найденных – вообще, для тиофенов содержание серы не указано.

На с. 158 методика не относится к получению комплексов с бором, они появляются только на с. 162.

На с. 165 неясна дальнейшая обработка вещества после выливания на лёд.

На с. 179 непонятно откуда взялся Vol. 1 для ХГС.

В автореферате и диссертации приведены по разному оформленные библиографические данные, причём ссылка 40 (с.174) отличается от всех остальных.

Указанные замечания не снижают общего весьма благоприятного впечатления от работы и, резюмируя вышесказанное, можно заключить, что диссертационная работа К.И.Луговик «Новые производные тиофена и тиазола. Синтез и фотофизические свойства» по своей актуальности, научной новизне, практической значимости полностью соответствует пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней в редакции Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор – Ксения Игоревна Луговик – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Органическая химия.

Отзыв обсужден на заседании отдела органического синтеза «Института технической химии» Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь) 31 октября 2018 г, протокол № 6.

Отзыв составил доктор химических наук, заведующий отделом органического синтеза «ИТХ УрО РАН» (02.00.03- Органическая химия) Юрий Владимирович Шкляев. E-mail: yushka49@mail.ru. Тел.: (342) 237 82 89, 8 912 88 60 371.

Ю.В.Шкляев

Подпись профессора Ю.В.Шкляева заверяю.

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

Г.В.Чернова

Адрес организации: 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 3.
Телефон: +7 (342) 237-82-72; Факс: +7 (342) 237-82-62
Электронная почта: info@itch.perm.ru
Официальный сайт: <http://www.itcras.ru>

