

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Шмуйлович Ксении Сергеевны "Взаимодействие полифторированных хальконов с бинуклеофильными реагентами", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00. 03 – органическая химия.

Современное общество ставит перед органической химией задачи по созданию новых соединений, обладающих теми или иными заданными свойствами, которые в дальнейшем могли бы найти практическое применение в самых разнообразных областях. Диссертационная работа Шмуйлович Ксении Сергеевны объединяет в себе два таких перспективных направления современной органической химии как химию полифторированных соединений и химию халконов.

Халконы сами по себе представляют интересный класс органических соединений, с одной стороны обладающих широким спектром биологической активности, а с другой стороны являющихся синтонами для синтеза широкого спектра различных, в том числе важных с фармакологической точки зрения гетероциклических соединений. Введение полифторированных фрагментов в структуру халькона может привести как к усилению имеющихся у соединения свойств, так и к появлению новых, открывает новые синтетические возможности по дальнейшей трансформации структуры.

В связи с выше сказанным, работа К.С. Шмуйлович, направленная на исследование химических свойств халконов, содержащих полифторированные фрагменты, безусловно, является актуальной.

Диссертация изложена на 117 страницах и состоит из введения, трех глав, в которых автор делает анализ литературы, представляет и обсуждает полученные результаты и приводит экспериментальные данные, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 134 источника.

В первой главе автор приводит литературные данные, касающиеся, в основном, взаимодействия нефторированных халконов с рядом бинуклеофильных реагентов, которые в дальнейшем автор использует для изучения их взаимодействия с полифторированными хальконами. Таким образом, выбор темы литературного обзора совершенно закономерен. Однако остается не ясным, по какой причине автор решила из общего ряда исследуемых соединений выделить 2-меркаптоэтанол

и литературные данные, касающиеся взаимодействия халконов с алкилтиолами перенести в главу, посвящённую обсуждению полученных результатов.

Глава, посвященная описанию и обсуждению результатов (глава 2), написана лаконично. За исключением первой части, где автор вновь возвращается к рассмотрению литературных данных, автор последовательно описывает взаимодействие трех базовых структур (пентафторбензальацетофенон, бензальпентафторацетофенон и пентафторбензальпентафторацетофенон) с бинуклеофильными реагентами алифатического и ароматического ряда.

В ходе работы автором получен ряд неизвестных ранее соединений. Для подтверждения структур и установления механизма реакций был использован широкий арсенал физических методов исследования. (ЯМР на различных ядрах, электронная и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия). Привлекались квантовохимические расчеты. В работе широко использовались различные хроматографические методы анализа и выделения. В этом разделе диссертационной работы Ксения Сергеевна продемонстрировала владение техникой эксперимента, способность анализировать полученные результаты. Полученные данные позволили ей на заключительном этапе работы приступить к созданию нового наноматериала, который, после решения ряда технологических задач, может быть использован в качестве сенсорного элемента для обнаружения производных гидразина

Экспериментальная часть (глава 3) содержит описание экспериментальных процедур, использованных в работе, приведены общие методики синтеза, физико-химические характеристики соединений сведены в таблицы.

В целом, представленное в диссертации исследование выполнено на высоком научном уровне, полученные результаты не вызывают сомнения в их достоверности.

К сожалению, в целом очень хорошая работа не лишена ряда недостатков.

В литературном обзоре автор в ряде случаев механически перенес рисунки вместе с опечатками из статей (схемы 12, 17). Непонятно почему автор называет все твердофазные катализаторы «подложками», хотя только в небольшом ряде случаев катализатор действительно наносился на подложку. Затрудняют чтение многочисленные ссылки в разном контексте на одну книгу, без уточнения страниц. В тексте встречаются одинаковые схемы (например 3,7,8) различающиеся в

подписях (выходы, значения R, катализатор). Все это можно было бы представить гораздо наглядней в виде таблиц. Встречаются некорректные высказывания. Например, 4-диметиламинопиридин и тетраметилгуанидин названы циклическими аминами (стр. 21). В качестве преимущества метода, в котором реакция протекает в метаноле в присутствии серной кислоты и используется в качестве окислителя 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохинон в хлористом метиле названа его экологичность и т.п..

Как уже отмечалось выше, для подтверждения строения полученных соединений автор привлекался широкий спектр методов. Однако строение соединения ба вызывает сомнение. Автор делает вывод о структуре этого соединения только на основе ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. При этом ^1H ЯМР спектр может иметь иную интерпретацию, особенно с учетом метода синтеза и выделения соединения ба.

В экспериментальной части отсутствуют спектры ^{13}C ЯМР, что является необходимым условием для современных публикаций. Это тем более странно, что в тексте есть условия записи этих спектров. На стр. 72 утеряна часть текста, на стр. 85 приведено значение масс-спектра высокого разрешения без указания соединения, к которому относятся приведенные значения.

Все это снижает общее впечатление от представления работы, однако приведенные замечания носят технический характер и относятся, в основном, к представлению полученных результатов.

Полученные Ксенией Сергеевной результаты могут быть использованы в химических институтах и лабораториях учебных заведений (в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, МИТХТ им. М.В. Ломаносова, Иркутском институте им. А.Е. Фоворского, на химических факультетах МГУ им. М.В. Ломаносова, и Санкт-Петербургского государственного университета, а также в других научных и учебных заведениях) как для проведения дальнейших фундаментальных исследований, направленных на изучение химии полифторированных халконов и получение новых гетероциклических соединений, так и для целенаправленного синтеза соединений, обладающих биологической активностью, красителей, фотоактивных материалов, в разработке новых, в том числе наноструктурированных материалов.

Выводы обоснованы и соответствуют представленному материалу.

Автореферат и имеющиеся публикации в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Постановка исследования, использованные методы и полученные результаты свидетельствуют о высокой квалификации автора. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней...» так как является важным систематическим исследованием, в ходе которого решена задача по установлению механизма взаимодействия соединений, содержащих два нуклеофильных центра, с полифторированными халконами и разработан ряд синтетических подходов к их функционализации, что открывает новые перспективы в синтезе соединений и материалов с широким спектром интересных, практически значимых свойств, а Шмуйлович Ксения Сергеевна., безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «органическая химия».

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук (ИХБФМ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8. Тел. (383) 363-51-82, E-mail silnik@niboch.nsc.ru

Д.х.н., ст.н.с., зав. лаб. Органического синтеза ИХБФМ СО РАН

Сильников Владимир Николаевич

Д.х.н., ст.н.с.



Сильников В.Н.

Подпись Сильникова В.Н. заверяю,

Ученый секретарь ИХБФМ СО РАН

к.б.н.



Кабилов М.Р.