

"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО
РАН, г. Екатеринбург
профессор, д.х.н.

В.И. Салоутин

11 июня 2014 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Шмуйлович Ксении Сергеевны
«ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ХАЛКОНОВ С
БИНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ»,

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Халконы относятся к классу α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Они представляют собой ценные синтон-блоки для создания широкого ряда гетероциклических систем, а именно – пиразолинов, тиазепинов, диазепинов и т.д., обладающих, зачастую, биологически активными свойствами. Кроме того, благодаря наличию в молекуле халконов карбонильной группы и сопряженной двойной связи, они могут обладать фотохимической активностью. Повышенный интерес к химии халконов обусловлен разнообразным практическим применением материалов на их основе (светочувствительные элементы в фоторезистах, флуоресцентные зонды в медицинской технике и т.д.). Диссертационная работа Шмуйлович К.С., в которой достаточно широко развит подход к исследованию взаимодействия полифторированных халконов с бинуклеофильными реагентами, представляется **актуальной и своевременной.**

Целью работы Шмуйлович К.С. было исследование взаимодействия полифторированных халконов с бинуклеофильными реагентами алифатического и ароматического ряда, направленное на получение функционально замещенных фотохимически активных производных, перспективных для использования в качестве люминофоров, мономеров, фоторезистов, прекурсоров для модификации кремнеземных частиц, а также биоактивных соединений.

Диссертационная работа, изложенная на 117 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 134 наименований.

Обзор литературных данных посвящен исследованию взаимодействия нефторированных халконов с азотсодержащими бинуклеофильными регентами и алкилтиолами с анализом практической значимости продуктов реакций. Следует отметить тщательную проработку автором литературы по исследуемой тематике, о чем свидетельствует достаточный объем библиографического списка, приведенного в диссертации. Анализ 200 литературных источников позволил автору сделать справедливый вывод о перспективности исследования взаимодействия полифторированных халконов с бинуклеофильными регентами.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Автором проведены систематические исследования в области химии полифторхалконов, что позволило разработать удобные препаративные методы их синтеза и химической модификации.

Диссертантом проведены исследования, связанные с определением применимости реакций полифторхалконов с бифункциональными реагентами, позволяющие широко варьировать заместители в целевых продуктах. Развиваемый подход позволил получить ряд новых полифторхалконов с набором различных заместителей.

В результате всестороннего анализа реакции полифторхалконов с бинуклеофилами автором выявлены различные пути и закономерности протекания процесса в зависимости от строения исходного субстрата и условия проведения синтеза. Так, реакция с меркаптоэтанолом в щелочных условиях приводит к замещению атома фтора в *para*-положении пентафторфенильного кольца, а при использовании триэтиламина образуется β -тиа-аддукт Михаэля.

Диссертантом установлена интересная закономерность при взаимодействии полифторхалконов с *o*-аминотиофенолом и его цинковой солью, что приводит либо к бензотиазепинам, либо к продуктам замещения атома фтора в *para*-положении пентафторфенильного кольца на тиольный остаток.

Автором исследована селективная реакция полифторхалконов с фенилгидразином, приводящая к изомерным триарилпиразолинам, а также изучены спектры их флуоресценции с выявлением влияния строения пиразолина на положение и интенсивность максимума флуоресценции

К достоинствам работы можно отнести и тот факт, что Шмуйлович К.С. показаны возможные пути использования производных полифторхалконов в качестве модификатора кремнеземных частиц.

К практической значимости данной работы, помимо разработки методов синтеза полифторированных бензо-1,5-тиазепинов и ди- и триарилпиразолинов, относится возможность применения пленок на основе оксиранилсодержащих пентафторхалконов и использования их в качестве сенсора на фенилгидразин.

Все вновь полученные соединения достоверно охарактеризованы методами ИК, ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии, масс-спектрометрии, а также элементным анализом. К сожалению, не использует в своей работе такой современный метод доказательства строения соединений как РСА, а также в диссертации содержатся лишь единичные случаи применения для анализа спектроскопии ЯМР ^{13}C .

По диссертационной работе Шмуйлович К.С. возникли некоторые замечания и вопросы:

1. Стр. 7. диссертации. Автор упоминает о том, что работа изложена помимо 3 статей в 1 патенте РФ, однако, ни в списке литературы диссертации, ни в списке публикаций автореферата этой информации не содержится.
2. В экспериментальной части не указано, каким способом или на каком приборе был выполнен элементный анализ соединений?
3. В ИК спектрах не приведены значения деформационных колебаний NH_2 -групп соединений, которые помимо валентных колебаний также являются характеристичными для этих групп. Определялись ли для первичных аминов значения асимметричных и симметричных валентных колебаний группы NH_2 , которые являются характеристикой этой группы и могут служить доказательством ее присутствия в продуктах реакций?
4. Стр. 14 автореферата и стр. 61 диссертации. Приведены данные о спектрах поглощения и флуоресценции. Однако отсутствуют данные о квантовом выходе как важной количественной мере флуоресценции.
5. В цели работы заявлено, что работа направлена на получение биоактивных соединений. Однако ни в тексте диссертации, ни в автореферате информации о выполнении биологических испытаний не содержится. В связи с этим, тезис о биологической активности в цели работы выносить, на наш взгляд, нецелесообразно.
6. Стр. 68 диссертации, рисунок 9. Качество фотографии оставляет желать лучшего. Непонятно, что изображено на рисунке?

7. Некоторые разделы диссертации, например, список литературы, оформлены не по ГОСТу Р 7.0.11-2011.

Указанные замечания не носят принципиального характера, не снижают ценности выполненного на современном уровне научного исследования и общего благоприятного впечатления о диссертационной работе Шмуйлович К.С.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Уральском Федеральном Университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Новосибирском институте органической химии СО РАН и в других организациях, где проводятся исследования в области органического синтеза.

В целом, диссертационная работа Шмуйлович К.С. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой раскрыты и систематически проработаны новые фундаментальные и практические аспекты химии полифторированных халконов. А именно, исследована их реакционная способность в отношении к бифункциональным нуклеофильным реагентам.

Основные результаты диссертации опубликованы в научной печати: 3 статьи в рецензируемых отечественных изданиях и 3 тезиса докладов, представленных на российских конференциях.

Автореферат и публикации полно и правильно отражают содержание диссертации.

По своему объему, уровню, научной и практической значимости рецензируемая работа, несомненно, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней от 24 сентября 2013 г. № 842».

Считаем, что Шмуйлович Ксения Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв утвержден на заседании Ученого совета Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (протокол № 6 от 11.06.2014 г).

Ведущий научный сотрудник ИОС УрО РАН,

д.х.н.

Я.В. Бургарт

Подпись Бургарт Я.В. заверяю:

Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.

О.В. Красникова