

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Васина Владимира Сергеевича «Синтез и физико-химические свойства производных 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия.

Актуальность рецензируемой работы не вызывает сомнений, как не вызывает сомнений ее важность для развития теоретической органической химии и практики применения органических соединений, а также для получения новых знаний в области химии гетероциклических соединений.

Исходя из сказанного, одной из актуальных проблем современной химии гетероциклических соединений есть и будет в перспективе разработка регио- и стереоселективных методов синтеза новых полифункциональных производных, перспективных, в частности, в качестве эффективных хелатирующих соединений, потенциальных лигандов разнообразных металлов.

В этой связи безусловный интерес представляет исследование реакций комплексообразования и особенно установление закономерностей образования координационных соединений металлов и взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами образующихся соединений.

Не менее актуальным является вопрос о возможном практическом применении вновь синтезируемых полифункциональных гетероциклических соединений, в частности, в качестве элементов оптических сенсоров, красителей, биологически активных соединений и др.

Научная новизна представленной работы заключается в том, что в процессе разработки оригинальных методов синтеза не описанных ранее производных бензотриазола автору удалось установить ряд неизвестных ранее особенностей химического поведения производных 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, что позволило синтезировать с хорошими выходами и выделить ряд новых соединений этого класса.

Обнаружена и объяснена не описанная ранее зависимость спектральных и комплексообразующих свойств производных 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты от строения и положения заместителей в фенольном и бензотриазольном фрагментах, а также от модификации кислотных групп.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработаны эффективные методики синтеза новых полифункциональных органических

соединений, что вносит определенный вклад в базу данных синтетической органической химии.

Установлены не описанные ранее закономерности комплексообразующих свойств производных 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты от строения молекулы, что является базой для разработки оптических сенсоров для эффективного качественного и количественного определения катионов двухвалентных металлов в растворах.

Структура и объем работы. Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из взаимосвязанных разделов: введения, литературного обзора, обсуждения результатов, полученных автором, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 120 наименований.

Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц, 43 рисунка и 1 приложение.

Литературный обзор состоит из трех разделов, последовательно посвященных синтезу замещенных 2-арил-2Н-бензотриазола, химическим превращением указанных соединений и отдельно их комплексообразованию. Обзор систематичен, имеет аналитическую направленность, написан хорошим языком. На стр.41-42 диссертации автор на основании изученного им литературного материала делает заключение, предваряющее переход к обсуждению собственных экспериментальных результатов и определяющее цель работы.

Обсуждение результатов, полученных автором также состоит из нескольких разделов. Первый раздел посвящен синтезу замещенных 3,5-диамино-2-фенилазо-4-хлорбензойных кислот и обсуждению их спектральных свойств.

Автор отмечает, что синтезированные им новые азосоединения получены в качестве прекурсоров для получения 2Н-бензотриазолов, но также представляют самостоятельный интерес для изучения ЭСП, т.к. являются полизамещенными азобензолами. При чтении этого раздела возникает несколько вопросов: во-первых, на наш взгляд, стоило бы более четко обосновать тот выбор заместителей, которые находятся в азо- и диазосоставляющих, связав это с целью исследования; во-вторых, вновь синтезированные азосоединения представляют интерес не только как объекты для изучения их ЭСП, но и в качестве потенциальных азокрасителей, о чем автор даже не упоминает.

Следует отметить обстоятельное обсуждение результатов изучения ЭСП синтезированных соединений, влияние на положение и интенсивность

полос поглощения, характера и положения заместителей в молекуле. Хотелось бы видеть и какие-то выводы по результатам этого обсуждения

Второй и третий разделы работы посвящены синтезу на основе полученных азосоединений, замещенных 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты и их производных.

Результаты, полученные в этих разделах, характеризуют автора как квалифицированного химика-синтетика, владеющего приемами тонкого органического синтеза и современными физико-химическими методами идентификации сложных органических соединений. Во многих случаях автор успешно проводит многостадийный трудоемкий синтез и получает целевые соединения с хорошими выходами и степенью чистоты. Хочется отметить, что автор не ограничивается только выделением и идентификацией целевых продуктов, но и предлагает схемы их образования (см., например, стр.53). По ходу обсуждения результатов автор делает ряд заключений и отмечает ряд фактов не известных ранее в синтетической органической химии.

В четвертом и пятом разделах автор обсуждает структуру 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты и электронные спектры поглощения производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

В пятом разделе, при обсуждении ЭСП автор обнаруживает ряд неизвестных ранее закономерностей, демонстрируя тем самым хорошую теоретическую подготовку и знание предмета исследований (см., например, стр.79).

В шестом разделе обсуждения автор приводит данные по комплексообразованию производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

Следует отметить, что до рецензируемой работы в литературе отсутствовали данные по количественной оценке прочности образующихся комплексов структурных аналогов, а также зависимости комплексообразующих свойств 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазолов от строения и положения в базовой молекуле заместителей, и данные об устойчивости металлокомплексов на основе замещенных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

В седьмом разделе изучены спектрально-люминесцентные свойства производных 6-амино-2-фенил-7хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты. Этот раздел также отличает тщательность, с которой автор объясняет обнаруженные им эффекты. В качестве примера можно привести текст на стр. 93-94 и стр.98.

Полученные в предшествующих разделах результаты позволили автору в восьмом разделе использовать их для оценки сенсорных возможностей ряда синтезированных соединений и сделать выводы о потенциальной возможности их использования в качестве элементов оптических сенсоров.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, т.к. они получены с использованием комплекса необходимых современных физико-химических методов анализа: ИК- и ЯМР¹H-спектроскопия, LC/MS-спектроскопия, тонкослойная и жидкостная хроматография, рентгеноструктурный анализ, масс-спектроскопия и др.

Публикация результатов и апробация работы. Результаты, полученные автором докладывались на Международных и Всероссийских научных конференциях, а также опубликованы в виде 3 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, и 5 тезисов докладов.

По работе у рецензента имеется несколько замечаний и пожеланий.

1. Вывод №1 является констатацией результата и, по сути, выводом не является.

2. В тексте диссертации и автореферата с учетом цели работы недостаточно четко обоснован выбор конкретных заместителей, которые автор вводит в целевые прекурсоры (азосоединения) и конечные продукты (производные бензотриазола).

3. Ни в диссертации, ни в автореферате автор не указывает, сколько неописанных ранее органических соединений он синтезировал и идентифицировал. Это же касается и комплексных соединений.

4. Автор синтезировал хорошую серию новых азопроизводных и бензотриазолов на их основе, которые, наверное, следовало бы испытать и на другие потенциально интересные практические свойства, например в качестве красителей для текстильных материалов или испытать на биологическую активность.


5. В работе встречаются (иногда досадные) опiski и опечатки. Например, стр.3, 84, 89 и др.

Автореферат диссертации и публикации в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы.

По результату рецензирования представленной к защите работы Васина Владимира Сергеевича можно сделать следующее заключение – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой являются вполне определенным вкладом в теорию и синтетическую практику органической химии.

Рецензируемая работа по тематике, объектам и методам исследования, представленным на защиту результатам соответствует паспорту специальности -02.00.03-органическая химия, по п.1 «Выделение и очистка новых соединений», по п.3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» и п.7«Выявление закономерностей типа “структура-свойства”». По актуальности, научной новизне, практической значимости, уровню выполнения и сделанных обобщений полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации 3842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а также паспорту специальности 02.00.03-органическая химия, а ее автор Васин Владимир Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждение искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой
органической химии ФГБОУ
ВПО «Московский государственный
университет дизайна и технологий»,
доктор химических наук,
профессор


Кобраков Константин Иванович

18 января 2015

ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет дизайна и технологий»,
115 035, г.Москва
ул. Садовническая, 33, стр.1
тел. (495)9556-35-59, E-mail occd@mail.ru

Подлинность подписи удостоверяю
Ученый сектор

ПАРАХ

ФУДТ»