

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата химических наук Львова Андрея Геннадьевича на диссертационную работу Васина Владимира Сергеевича "Синтез и физико-химические свойства производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты", представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Актуальность работы

Современная органическая химия все более принимает междисциплинарный характер, и происходит бурное развитие ее областей на стыке с физической и неорганической химией. Одним из таких интенсивно развивающихся направлений является дизайн и направленный синтез органических соединений, способных к селективному связыванию с катионами металлов. Эти структуры интересны для практического применения как сенсоры на катионы металлов, они могут образовывать люминесцентные комплексы с уникальными свойствами, использоваться в качестве основы соединений с переключаемыми магнитными свойствами (явление спин-кроссовера) и т.д. Развитие данной области химии способствует созданию высокотехнологичных современных материалов и устройств. Таким образом, разработка синтетических подходов к получению нового класса тридентантных лигандов на основе 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, исследование их спектральных и комплексообразующих свойств является **актуальной задачей**.

Структура работы и основные результаты

Диссертационная работа Васина В.С. построена в традиционном ключе. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 120 наименований, и приложения. Обзор литературы состоит из трех частей. Первая часть посвящена описанию методов синтеза замещенных 2-арил-2*H*-бензотриазолов и довольно полно охватывает литературные данные. Во второй части обзора описаны методы модификации данного гетероциклического соединения. В третьей части представлены результаты по комплексообразованию

2-арил-2*H*-бензотриазолов. Тщательный анализ литературы позволил автору адекватно сформулировать задачу получения и всестороннего изучения нового класса комплексообразователей на основе 2-арил-2*H*-бензотриазолов с дополнительной карбоксильной группой, способной участвовать во взаимодействии с катионами металлов.

В диссертации Васина В.С. была поставлена задача разработки подходов к получению ранее неизвестных производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты и изучения их спектральных, флуоресцентных и комплексообразующих свойств. Работа состоит из двух частей. В первой, синтетической, части был получен и охарактеризован ряд ранее неизвестных производных бензотриазола, во второй части были изучены их спектральные, флуоресцентные и комплексообразующие свойства. Результаты исследования, описанные в обсуждении результатов содержат необходимые для диссертационной работы элементы **научной новизны** и **практической значимости**.

Научная новизна. Разработан метод синтеза производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, которые являются новым классом тридентантных лигандов. Установлены особенности химических превращений этих производных, что позволило получить широкий ряд соединений этого класса с различными заместителями. Изучена и интерпретирована зависимость спектральных и комплексообразующих свойств производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты от заместителей в фенильном и бензотриазольном фрагментах.

Достоинством работы является тщательный и разносторонний анализ спектральных свойств полученных соединений, как промежуточных азокрасителей, так и целевых продуктов. Это позволило установить природу низкоэнергетических электронных переходов, связанных с переносом заряда, в частности, амино- и гидроксигрупп на бензотриазольный фрагмент.

В работе был синтезирован ряд комплексов меди, цинка и магния, показано, что они представляют собой комплексы состава 1:1. Их строение было однозначно доказано элементным анализом и масс-спектрами высокого разрешения и было дополнительно подтверждено с помощью ¹H ЯМР

спектроскопии. Интересным выглядит анализ ЯМР спектров комплексов по сравнению со свободными лигандами, который выявил ряд закономерностей влияния комплексообразования на структуру соединений.

С помощью спектрофотометрического титрования было подробно изучено влияние строения производных бензотриазола на стабильность комплексов с ионом магния. Показана ключевая роль кислотности гидроксильной группы и наличия карбоксильной группы на устойчивость этих комплексов.

Практическая значимость. На основе проведенных исследований показана возможность использования нового класса тридентантных лигандов на основе 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты для создания оптических сенсоров для качественного и количественного определения катионов двухвалентных металлов в разбавленных растворах.

Интересным и практически важным является обнаружение факта возгорания флуоресценции соединения **8e** в присутствии ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} . Показано, что с помощью этого соединения возможно определение ионов цинка в присутствии солей щелочноземельных металлов и свинца. Другим примером является возможность определения ионов магния в присутствии катионов Pb^{2+} и Ca^{2+} на основе соединения **6o**.

Достоверность полученных результатов. Диссертационная работа выполнена на достаточно высоком научном и экспериментальном уровне. В экспериментальной части приведены все данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Для идентификации новых соединений применялся комплекс физико-химических методов анализа: 1H ЯМР спектроскопия, элементный анализ, ИК-спектроскопия, для некоторых соединений была использована масс-спектрометрия (в том числе, высокого разрешения ESI-MS), для одного соединения были получены данные рентгеноструктурного анализа. Изучение спектральных и флуоресцентных свойств было проведено на высоком уровне с использованием современного оборудования и программного обеспечения.

Работа выполнена в достаточной степени ответственно, принципиальных недостатков в ней не обнаружено. Приводимые ниже замечания носят в основном формальный характер.

Замечания оппонента к диссертационной работе и автореферату:

- 1) В литературном обзоре не приведен ряд современных работ по химии 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазола, в частности, при упоминании использования этих соединений как УФ адсорберов отсутствует ссылка на весьма представительный обзор J. C. Crawford «2-(2-Hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers» (*Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 7-43). Также необходимо отметить, что обзор методов синтеза 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазолов и их превращений было бы логичней посвятить относительно современным достижениям (например, с 2000 года), поскольку в диссертации Г.Л. Артамонова «Синтез и свойства замещенных 2-фенил-2H-бензотриазол-4-карбоновых кислот» 2004 года более ранние работы были уже проанализированы.
- 2) Для анализа спектров поглощения полученных соединений автор использует разложение по Гауссу. В настоящее время, однако, проблема анализа спектров поглощения успешно решается с помощью квантово-химических расчетов, учитывающих природу электронных переходов. В связи с этим логичным был бы предварительное обсуждение корректности использованного подхода с кратким анализом литературных данных.
- 3) В работе некорректно измерен Стоксов сдвиг флуоресценции. Эта величина описывает потери энергии, следовательно, необходимо измерять ее в обратных сантиметрах (см^{-1}), пропорциональных энергетической шкале, а не в нанометрах (нм).
- 4) При всей тщательности анализа спектров поглощения не проведен анализ коэффициентов экстинкции полученных соединений.
- 5) Некоторые особенности оформления сильно затрудняют чтение работы, например: в диссертации и автореферате полностью отсутствует нумерация схем и рисунков с формулами; в экспериментальной части описание соединений приведено не по порядку. Также, в тексте автореферата автор активно использует различные сокращения: ВМВС, ЭСП, ДП без какой бы то ни было расшифровки.

- б) Имеются некоторые неточности в оформлении ^1H ЯМР спектров. Например, для соединения **3b** отсутствует сигнал одной аминогруппы, для соединений **3c**, **3i** данные ^1H ЯМР не приведены.

Данные замечания, однако, не затрагивают основного содержания работы и не снижают общей положительной оценки проделанной теоретической и экспериментальной работы. Результаты работы могут быть интересны химикам, работающим в области химии красителей, флуоресцентных соединений и сенсоров в Центре фотохимии РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте физической органической химии Южного федерального университета, химическом факультете Московского государственного университета, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на 3 всероссийских конференциях. Результаты диссертационной работы были отражены в 3 опубликованных статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, из них одна статья в журнале, индексируемом международной базой данных SCOPUS. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Заключение

Можно заключить, что Васиным В.С. выполнено законченное научное исследование, связанное с синтезом и изучением строения, спектральных, флуоресцентных и комплексообразующих свойств ранее неизвестных производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты. Основные положения диссертации обоснованы и не вызывают сомнений.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности и практической значимости полученных результатов, представленная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор

работы, Васин Владимир Сергеевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Официальный оппонент

Львов Андрей Геннадьевич,

кандидат химических наук, научный сотрудник

лаборатории гетероциклических соединений № 3,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук,

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

e-mail: lvov-andre@ioc.ac.ru, lvov-andre@yandex.ru

тел. 8(499)135-88-38

26.01.2016

Подпись А.Г. Львова заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н. И.К. Коршевец

