

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет
им. А.Н. Косыгина

(Технологии. Дизайн. Искусство)»

Садовническая ул., д. 33, стр.1, Москва, 117997

Тел. +7(495)951-58-01, Факс +7(495)953-02-97

www.mgudt.ru E-mail: info@mgudt.ru

ОГРН 1027739119561, ИНН/КПП 7705001020/770501001

15.05.2017 №
На № УСО-05/104-03 от 03.04.2017

Председателю диссертационного совета Д
501.001.97 при Московском
государственном университете им. М.В.
Ломоносова, профессору, д-ру хим. наук
Караханову Э.А.

Направляем Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу Леушиной
Евгении Андреевны «Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного
замещения, синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Приложение: отзыв в 2 экз.

Ректор

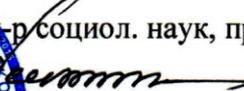


Белгородский В.С.

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО «Российский государственный
университет им. А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)

проф. социол. наук, профессор

 Белгородский В.С.

Май 2017 года



ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина») на диссертационную работу **Леушиной Евгении Андреевны** «Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного замещения, синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа Леушиной Е.А. посвящена исследованию модификации дипиррометенов в форме свободного основания по реакции нуклеофильного замещения для получения новых лигандов и металлокомплексов на их основе. В последние годы получила развитие химия линейных олигопиррольных соединений с хромофорными и комплексообразующими свойствами. *Актуальность* выбранной темы обусловлена тем, что разработка эффективного метода введения заместителей в дипиррометены с сохранением их комплексообразующей функции обуславливает дальнейшую возможность использования таких молекул в качестве сенсоров, а свойства металлокомплексов на их основе могут быть настроены на стадии лигандов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке метода введения фрагментов тиолов и аминов в периферию ядра дипиррометена по реакции нуклеофильного замещения и предложенном пути использовании модифицированного дипирринового лиганда для создания каталитически активного комплекса с родием(I). В серии экспериментов показана селективность получения продуктов моно-замещения 1,9-дихлордипиррометенов аминами с

образованием асимметрично замещенных лигандов с нехарактерными для симметричных дипирринов оптическими свойствами. Введение фрагментов тиофенов в периферию ядра по предложенной методике значительно изменяет электрохимические свойства лигандов и комплексов, в том числе BODIPY, что подтверждено экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов. Таким образом, предложен метод модификации лигандов, что имеет *практическую значимость* для создания широкого круга металлокомплексов настраиваемого строения с варьируемыми оптическими характеристиками.

Диссертационная работа изложена на 156 страницах и построена традиционным образом: состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы из 165 наименований. Во введении сформулированы актуальность исследования, его научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость.

В обзоре литературы рассмотрены две темы: синтез асимметрично замещенных дипиррометенов и влияние введение тиозаместителей на свойства борных комплексов дипирринов (BODIPY). Обзор охватывает методики от периода, когда дипиррометены рассматривали в качестве полупродукта порфиринового синтеза, до наиболее современных. Автор отмечает, что наибольший интерес исследователей обращен на бор-дипиррины, в то время как набор универсальных методов модификации дипиррометенов ограничен, что указывает на актуальность исследования и его новизну. Вторая часть обзора освещает методы введения тиозаместителей в ядро BODIPY и типичные изменения в оптических свойствах этих наиболее близких дипиррометенам по структуре и свойствам молекулам. Данные были использованы автором для анализа свойств синтезированных в работе соединений.

Обсуждение результатов состоит из нескольких частей. **Первая** посвящена обсуждению особенностей синтеза исходных 1,9-дихлордипиррометенов по известным литературным методикам. Во **второй части** систематизированы результаты опытов по нуклеофильному замещению тиолами, исследованы оптические свойства новых соединений. В ходе работы с S-нуклеофильными агентами автор оптимизировал методику, что позволило добиться высоких (более 80%) выходов. В ходе исследования подтверждено, что продуктами таких реакций являются симметрично 1,9-дитиазамещенные лиганды. По предложенной реакции в периферию ядра дипиррометена были введены фрагменты тиен-2-илтиола и 2,2'-дитиен-5-илтиола, исследованию электрохимических характеристик этих соединений с помощью метода ЦВА и квантово-химических расчетов уделено особое внимание. В **третьей части** работы описаны исследования металлокомплексов дипирринов, в частности, с двухвалентными ионами цинка и

никеля. Приведены молекулярные структуры некоторых комплексов, найденные методом РСА; показано, что дипиррометены с заместителями в положениях 1 и 9 формируют тетраэдрическое координационное окружение ионов металлов, а тип ароматического заместителя влияет на относительное расположение двух лигандов в комплексе. Таким образом, показано, что реакция нуклеофильного замещения тиолами может быть эффективно использована для создания новых лигандов ряда дипиррометена. **Четвертая часть** Обсуждения результатов обобщает результаты по получения продуктов замещения аминами различного строения. Подтверждено селективное образование продуктов моно-замещения, обладающих двумя полосами поглощения в видимой области спектра, что впервые наблюдается для исследуемого класса соединений. Изменение электронной плотности в ядре, вызванное введением донорного атома азота в 1 положении, вызывает смещение таутомерного равновесия и дезактивацию молекулы для второго нуклеофильного замещения. **Пятая часть** посвящена применению свободного дипиррометена с двумя центрами координации различной природы (дипирриновый и фосфиновый) для создания объемной частицы, способной координировать родий(I) для использования сформированного комплекса в катализе реакции гидроформилирования октена. Материал Обсуждения результатов и Экспериментальной части изложен логично, приведены методики выделения индивидуальных веществ, достоверно доказаны структуры синтезированных соединений с помощью ЯМР спектроскопии, включая двумерные методики, масс-спектрометрии. Полученные экспериментальные данные и их грамотная интерпретация подтверждают экспериментальное мастерство диссертанта, знание современных методов анализа и умение анализировать и систематизировать результаты.

По материалам диссертации опубликованы 9 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работы является целостным завершенным исследованием.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

В обзоре литературы, в целом, присутствует не совсем удачное деление пункта 2.2. на подразделы – "Электрофильное замещение, продигозины, нуклеофильное замещение".

В обзоре литературы встречаются абзацы, в которых довольно много упоминаемых структур, не проиллюстрированные схемами, например, стр. 8, 25(соединение 70).

Неясна логика отнесения реакции кросс-сочетания в раздел "электрофильное замещение". Вероятно, это может быть оправдано лишь единичным примером этой реакции и

тем, что первой ее стадией является электрофильное присоединение атомов палладия. То же – единичность примера, – вероятно, можно сказать и о взаимодействии дипиррометана с тетрацианоэтиленом. Кроме того, из рисунка 17 нельзя понять, какие арильные заместители имеются в виду, это все приведено лишь в тексте.

В некоторых случаях (стр. 19, рис. 18) указаны неправильные номера соединений.

В таблицах 5 и 7 ошибочно в качестве радикалов R_1 и R_2 указан Prod (продигиозин), хотя должны стоять названия радикалов.

В реакциях на странице 36, очевидно, происходит восстановление дипиррометеновой структуры, но не упомянуто, как авторы цитируемых работ интерпретируют это явление; сам автор Обзора литературы также не обращает на это внимание. Кроме того, на стр. 37 чрезвычайно кратко описана реакция деборилирования кислотами Льюиса, следовало бы привести, в частности, схемы.

В экспериментальной части не указаны условия измерения спектров DOSY.

Автор неоднократно использовал неудачное выражение "получали физико-химические данные, подтверждающие чистоту" вместо часто используемого "чистота полученных соединений подтверждена методами ..."

Кроме того, на стр. 55 упоминание о том, что синтез с тиолами с объемными заместителями не идет на основании только одного примера. Были ли другие примеры? Также нет объяснения уширения спектра поглощения лиганда при увеличении цепи тиофенов (стр. 61). При обсуждении катодной области ЦВА (стр. 78) автор использует для объяснения форму и энергию орбитали ВЗМО.

В тексте работы присутствуют опечатки: на стр. 53 и в автореферате использована неверная формула заместителя C_6H_4S . На стр. 64 в таблице 6 дана неправильная нумерация соединений, что затрудняет понимание объяснений и анализа данных.

Также можно высказать *пожелание*: исследование могло бы стать более полным, если бы были проведены несколько дополнительных экспериментов, проясняющие природу второй полосы поглощения – например, зависимость спектров поглощения от температуры.

Указанные выше замечания не влияют на положительное восприятие данной работы.

В целом, рассмотренная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой имеют несомненную значимость для развития химии дипирриновых лигандов, а предложенный подход к модификации может быть использован для получения широкого круга дипиррометенов и их комплексов научными группами, специализирующимися в этой области исследований.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.).

Соискатель Леушина Евгения Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании кафедры органической химии ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина» 11 мая 2017 года (протокол № 8).

Заведующий кафедрой
«Органическая химия» ФГБОУ
ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина»
доктор химических наук (по
специальности 02.00.03 -
Органическая химия),
профессор

Кобраков Константин Иванович

 Подпись Кобракова Н.И.
Заведующий Отдела кадров сотрудников
ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»

ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина»
117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1
Телефон: 8 (495) 955-35-58, e-mail: occd@mail.ru

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет
им. А.Н. Косыгина

(Технологии. Дизайн. Искусство)»

Садовническая ул., д. 33, стр.1, Москва, 117997

Тел. +7(495)951-58-01, Факс +7(495)953-02-97

www.mgudt.ru E-mail: info@mgudt.ru

ОГРН 1027739119561, ИНН/КПП 7705001020/770501001

10.04.2017

№

На № УСД-05/04-03 от 03.04.2017

Председателю диссертационного
совета Д 501.001.97, созданного на
базе Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.
Ломоносова», доктору химических
наук, профессору Караханову Э.А.

Глубокоуважаемый Эдуард Аветисович!

Подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина») ведущей организацией по диссертации Леушиной Евгении Андреевны на тему «Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного замещения, синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, химические науки.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат диссертации Леушиной Е.А. и для размещения на сайте МГУ имени М.В.Ломоносова прилагаются.

Приложение: сведения о ведущей организации на 2-х листах

Ректор (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина»)

доктор социологических наук, профессор



Белгородский В.С.

Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращенное название организации: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина»).**
2. Ведомственная принадлежность: Министерство образования и науки Российской Федерации.
3. Почтовый индекс и адрес: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1
4. Телефон: 8 (495) 951-58-01
5. e-mail: info@mgudt.ru
6. Веб-сайт: <https://www.mgudt.ru>.

7. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Ручкина А.Г. Биологически-активные синтетические органические красители // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология статья – 2017. – Т.60. - №1. – С 4-33.
2. Kovalchukova O.V., Ryabov M.A., Kuznetsov D.N., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Utenyshev A.N., Volyansky O.V., Voronkova V.K., Khrustalev V.N. Synthesis and characterization of a series of novel metal complexes of N-heterocyclic azo-colorants derived from 4-azo-pyrazol-5-one // Polyhedron – 2017. – Vol.121. – P. 41–52
3. Бобылев, С.С., Кобраков, К.И., Кузнецов, Д.Н., Ручкина, А.Г., Фахрутдинов, А.Н. Синтез и превращения дигидрокси-2H-1-бензопиран-2-онов // Журнал органической химии. – 2015. – Т.51. - №11. – С. 1572-1577.
4. Volyanskii O. V., Kuznetsov D.N., Koval'chukova O.V., Nguyen Van, Rusul Alabada, Karavaeva E.B. Novel metal complexes of bispyrazole azo dyes for chemical fibers // Fibre Chemistry – 2016. – Vol. 47. - №5. – p. 497-500.
5. Бобылев, С.С., Кузнецов, Д.Д., Кобраков, К.И., Ручкина, А.Г., Шевелев, С.А., Шахнес, А.Х., Фахрутдинов, А.Н. Синтез 5,7-дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-она и его азопроизводных // Известия Академии Наук. Серия химическая. -2015. – Т.1.- С. 154-160.
6. Kovalchukova, O., Nguen, V., Strashnova, S., Kuznetsov, D., Berikashvili, T. Crystal structure of chlorido{1-(2,3-dimethyl-5-oxido-1-phenyl-1H-pyrazol-2-ium-4-yl-κO)-2-[3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylidene-κO]hydrazin-1-ido-κN¹}copper(II) from laboratory X-ray powder data

// Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications.- 2015.
– 71. - №2. – С. 124–127.

7. Кузнецов, Д.Н., Ковальчукова, О.В., Чураков, А.В., Страшнова, С.Б.,
Аль Тахан Рана Абдулила Аббас, Сергиенко, В.С., Кобраков, К.И.
Координационные соединения d-металлов с
оксопиримидин(пиримидин)производными нитрофенилгидразонов.

Кристаллическая и молекулярная структура $C_{10}H_9N_5O_6$ // Журнал
Неорганической Химии. – 2013. – Т.58. – №4. – С. 1-6.

8. Кузнецов, Д.Н., Волянский, О.В., Аль Тахан Рана Абдулила Аббас,
Ковальчукова, О.В., Кобраков, К.И. Изучение процессов
комплексообразования функционально замещенных арилгидразонов
катионами металлов // Известия вузов. Химия и химическая технология. –
2013. – Т.56. - №3. – С. 68-72.

9. Кузнецов, Д.Н., Кобраков, К.И., Родионов, В.И., Ручкина, А.Г.,
Станкевич, Г.С., Золина, Л.И., Ковальчукова, О.В. Синтез
гетарилсодержащих бисазокрасителей и исследование их взаимодействия
с ионами и наноразмерными частицами металлов // Известия Вузов.
Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56. - №4. – С. 33-37.

10. Дмитриева М.Б., Кузнецов Д.Н., Сафонов В.В. Экспресс метод
тестирования тканей на биостойкость // Известие вузов. Технология
текстильной промышленности – 2013. – Т.346. - №4. – С. 80-84.