

Отзыв официального оппонента

кандидата химических наук, старшего научного сотрудника

Милова Алексея Александровича

на диссертационную работу Козленко Анастасии Сергеевны

«Синтез, экспериментальное и теоретическое исследование спиропиранов, содержащих заряженный фрагмент», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Спиропираны - перспективный класс органических фотохромных соединений, которые благодаря обратимому раскрытию пиранового цикла могут работать как молекулярные переключатели. При этом, при переходе из циклической формы спиропиранов в открытую мероцианиновую, значительно изменяются как геометрическая структура, так и параметры, связанные с распределением электронной плотности, например, дипольный момент и оптические свойства. Изомеризация спиропиранов может быть инициирована различными факторами (температуры, свойства среды и т.д.), но наибольшее значение имеет фотоактивация этого процесса.

Благодаря этим возможностям, на основе молекул спиропиранов разрабатываются интеллектуальные материалы и сенсорные системы. Так, в настоящее время интерес вызывают различные колориметрические сенсоры, флуоресцентные маркеры и системы адресной доставки лекарственных препаратов, построенных на основе спиропиранов, а также соединения для оптических носителей информации.

В связи с этим, значительный интерес представляют спиропираны, полученные на производных индолина, которые отличаются относительной простотой синтеза и высокой фотоустойчивостью. Следует отметить, что для таких систем даже незначительные структурные изменения могут приводить к существенному изменению физико-химических свойств.

Поэтому поиск факторов, влияющих на свойства молекулы спиропирана и разработка методики направленной модификации его системы является **актуальной и практически значимой** задачей.

Диссертация Козленко А.С. выполнена в классическом стиле и состоит из введения, обзора литературы, основной и экспериментальной частей, выводов, списка литературы из 172 наименований и приложения. Работа изложена на 176 страницах, содержит 44 рисунка, 14 схем и 30 таблиц.

В литературном обзоре приведено краткое обсуждение методов синтеза спиропиранов, систематизированы данные о влиянии молекулярной структуры спиропирана на его оптические свойства, отмечено влияние заряда фрагментов на его фотофизические свойства. Также, приведенные примеры использования гептаметиновых цианиновых красителей, которые структурно близки спиропиранам и показывают новые возможности их использования. Завершается литературный обзор кратким обзором теоретических методов, используемых для исследования реакционной способности. Таким образом, в литературном обзоре полностью отражено современное состояние исследования данной области и четко обозначена его значимость.

Глава 2, посвященная обсуждению результатов, разделена на семь логических частей. В первой части (раздел 2.1) сформулированы основные задачи исследования и перечислены обсуждаемые спиропираны. Во второй и третьей частях описан синтез данных спиропиранов и предложен механизм некоторых наблюдаемых процессов.

Четвертая часть Главы 2 посвящена результатам теоретического исследования факторов, влияющих на смещение равновесия между открытой и закрытой формами 6'-катионзамещенных спиропиранов с винил-3*N*-индолиевым фрагментом. В частности, был зафиксирован симбатный рост относительной стабилизации мероцианинового изомера и энергии сопряжения этой формы, что привело к выводу о связи этих фактов и зависимости устойчивости открытой формы таких спиропиранов от

эффектов сопряжения. Данная гипотеза нашла свое логическое подтверждение и в результатах других теоретических подходов.

В разделе 2.5 рассмотрены структура и свойства новых катионных производных спиропиранов, содержащих метоксильные группы в индолиновом и индолиевом циклах. Данная модификация, по данным исследований, приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции. При этом, изменение природы противоиона (с йодид-иона на перхлорат-ион) не приводит к значительным изменениям спектрально-кинетических свойств. Также обнаружено, что одно из полученных соединений склонно к гидролизу, что подтверждено данными РСА и квантово-химических расчетов.

В разделе 2.6 описываются структура и свойства производных спиропиранов, содержащих анионный пропилсульфонатный фрагмент при атомах азота. При этом обнаружено, что благодаря такой модификации полученные соединения хорошо растворимы в воде, что особенно важно для применения в биомедицинских целях. Для некоторых из полученных соединений установлено наличие фотоуправляемой флуоресценции с максимумом не менее 700нм, что потенциально позволяет их использовать в качестве флуоресцентных зондов.

В заключительном разделе 2.7 рассмотрено влияние катионного фрагмента на структуру и свойства производных спиропиранов, содержащих метоксильные группы в индолиновых циклах. Показано, что в случае 6'-галогенсодержащих спиропиранов, замена катионного фрагмента на формильную группу приводит к исчезновению фотохромных свойств в двух из трех случаев. На основе квантово-химических расчетов сделан вывод, что данный эффект связан со степенью переноса заряда, необходимого для раскрытия цикла, аналогично системам, описанным ранее в разделе 2.4.

Экспериментальная часть (Глава 3) содержит данные ^1H , ^{13}C ЯМР, 2D ЯМР спектроскопия, масс спектрометрия высокого разрешения, РСА. Также приведены данные ИК спектроскопии.

Научная новизна работы состоит в разработке методики синтеза новых спиропиранов индолинового ряда с сопряженным катионным фрагментом, а также в изучении влияния природы противоиона на получение и свойства этих соединений. Также, впервые получены и исследованы водорастворимые цвиттер-ионные спиропираны, которые содержат N-пропилсульфонатный фрагмент и способны к фотоинициируемому изменению pH среды. Выявлена взаимосвязь между распределением электронной плотности в молекуле и ее способностью к фотоинициируемой трансформации. Установлено, что введение донорных заместителей в положения 5 и 5'' ведет к батохромному смещению максимума поглощения соединений и увеличивает время жизни фотоиндуцируемой формы в случае 6'-катионзамещенных производных. Обнаружена сохраняющаяся в случае метоксизамещенных производных спиропиранов тенденция к батохромному смещению максимумов поглощения относительно формил-содержащих аналогов. Установлено, что замена аниона с йодида на перхлорат не влияет на спектрально-кинетические свойства 8'-катионзамещенных соединений.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что полученные в результате исследования закономерности, а также разработанные методики синтеза будут полезны при планировании синтеза и создании производных катионных спиропиранов с требуемыми свойствами.

Практическую ценность работы составляют полученные результаты, которые могут быть использованы для создания новых интеллектуальных материалов и сенсорных систем. В частности, полученные спиропираны могут быть использованы для создания устройств записи и хранения информации, сенсорных систем, в том числе для предотвращения фальсификации или же для применения в области фотобиологии и фотофармакологии и прочих интеллектуальных материалов

Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

Содержание диссертации отражено в 9 публикациях в рецензируемых научных изданиях WOS (три из которых Q1), а также в обсуждении материалов на ряде Международных и Всероссийских конференций (8 тезисов доклада).

Вместе с тем, несмотря на общую безусловно положительную оценку, к диссертационной работе Козленко А.С. имеются некоторые замечания:

1. Части, которые традиционно помещают во введении оказываются частями других глав. Например, цели и задачи исследования оказались в разделе обсуждения результатов.
2. Из-за того, что для разных видов спиропиранов использовались разные программы и методы расчета, отсутствует возможность максимально точно сравнить данные теоретического исследования результатов структурных модификаций спиропиранов из разных разделов Главы 2.
3. Исследование влияния растворителя в случае катионных и цвиттер-ионных спиропиранов желательно дополнить расчетами, где одновременно используются РСМ подход и несколько реальных молекул растворителя. Возможно полученная структура и распределение электронной плотности будет меняться.
4. Автор детально исследовал возбужденные состояния молекул спиропиранов, но, к сожалению, не стал включать в диссертацию анализ изменения геометрической структуры молекулы при фотовозбуждении.

При этом высказанные замечания носят частный характер и не влияют на основное содержание диссертационного исследования, достоверность его результатов и выводов. Диссертационная работа А.С. Козленко выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, обеспечивающих выполненному исследованию надежность и достоверность. Автореферат соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание.

Соответствие специальности 1.4.3 – органическая химия. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности **1.4.3 – органическая химия.**

Заключение

Диссертация А.С. Козленко по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости достигнутых результатов представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. Диссертационная работа «Синтез, экспериментальное и теоретическое исследование спиропиранов, содержащих заряженный фрагмент» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции) и **всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 2 Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет»** в его действующей редакции, а ее автор, Козленко Анастасия Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Официальный оппонент:

Милов Алексей Александрович



кандидат химических наук (специальность 02.00.03 «Органическая химия»), старший научный сотрудник лаборатории физической органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр южный научный центр российской академии наук»

Почтовый адрес: 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

телефон: +7-950-8652012

e-mail: c-si-ge@mail.ru

04.09.2023

Подпись с.н.с., к.х.н. А.А. Милова удостоверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр южный научный центр
российской академии наук», к.б.н.



/Н.И. Булышева /