

## ОТЗЫВ

официального оппонента Зайцева К.В.

на диссертацию Беловой Анастасии Станиславовны

«Дизайн, синтез и свойства новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.3 «Органическая химия»

Диссертация Беловой Анастасии Станиславовны представляет **мультидисциплинарное** исследование, посвященное функционально замещенным силоксанам различных типов. В представленной работе оптимизированы методы синтеза функционализированных линейных, циклических и полимерных силоксанов, исследованы их структурные особенности, а также изучены свойства этих соединений, при этом основное внимание уделено фотофизическим (оптическим) характеристикам. Введение в одну молекулу силоксановых структурных блоков, обладающих высокой химической стабильностью, конформационной гибкостью, а также органических (нафтальный заместитель) и элементоорганических (замещенные дибензоилметанаты дифторида бора) хромофоров, склонных к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям, позволяло обоснованно ожидать проявления уникальных свойств у этих производных.

Учитывая все вышесказанное, **актуальность** диссертации Беловой А.С. не вызывает сомнений.

**Научная новизна** диссертации Беловой А.С. состоит в разработке эффективных синтетических методик синтеза широкого ряда функционально замещенных силоксанов с использованием эффективных синтетических методов, доступных исходных соединений, что представляется весьма важным для дальнейшего возможного применения изучаемых соединений. Весьма важные результаты (образование эксимеров, зависимость люминесценции от структуры силоксанов и растворителей) также получены при исследовании эмиссионных свойств полученных соединений.

**Теоретическая значимость** работы состоит в установлении зависимостей «строение-свойство» между структурными особенностями полученных кремнийорганических соединений и их оптическими характеристиками (полоса поглощения, люминесценции, квантовый выход), что имеет важное фундаментальное значение для усовершенствования существующих оптических материалов и дизайна новых перспективных производных.

**Практическая значимость** диссертационной работы Беловой А.С. состоит в разработке эффективных и простых методов синтеза целевых соединений, установлении корреляций между структурой и фотофизическими свойствами, что важно для последующего дизайна новых материалов с потенциально улучшенными характеристиками. Полученные в ходе работы соединения перспективны для производства материалов со светодиодными характеристиками или с сенсорными свойствами на изменение полярности растворителя или температуры в широком интервале (30-220 °С); квантовые выходы люминесценции, наблюдаемой в широком диапазоне ( $\lambda_{em}$  380-750 нм) для ряда полученных соединений достигают 87%.

Структура диссертации Беловой А.С. включает все основные разделы, принятые в работах на соискание ученой степени кандидата химических наук: Введение, Литературный обзор, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть, Выводы, Список цитируемой литературы, Список публикаций Автора по теме диссертации. Особо следует отметить присутствие в Обсуждении результатов отдельного раздела «Потенциальное применение», что дополнительно подчеркивает **практическую значимость** данных, полученных в ходе выполнения работы.

Во Введении Автор обосновал актуальность представленного исследования, указал научную новизну, сформулировал цели и задачи своего исследования, описал практическую и теоретическую значимость работы, описал методологию работы и использованные методы, обобщил основные положения, выносимые на защиту, указал личный вклад в работу.

В Литературном обзоре рассмотрены известные характеристики (методы синтеза, свойства, применение) основных типов исследуемых соединений (силоксаны,  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора), а также физико-химические особенности родственных производных (образование эксимеров и эксиплексов для замещенных соединений). Основные литературные данные весьма корректно обобщены. В общем, литературный обзор весьма полезен для глубокого понимания химических и физико-химических особенностей рассматриваемых соединений.

В Обсуждении результатов рассмотрены разработанные автором методы синтеза, структурные особенности, свойства и применение полученных соединений.

В Экспериментальной части подробно описаны синтетические методики, а также детали проведения всех экспериментов с указанием основных характеристик используемого оборудования и полученных соединений.

Идентичность всех полученных соединений установлена на основании ряда современных физико-химических методов (спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , для силоксанов  $^{29}\text{Si}$ , ИК-спектроскопия, в ряде случаев масс-спектрометрия; молекулярные структуры четырех

соединений, циклического силоксана **17b**, и трех комплексов бора, **37a**, **37b**, **43a**, исследованы в кристалле методом РСА). Кроме того, для полимерных силоксанов изучены термические (ТГА, ДСК) и реологические свойства. Все это однозначно свидетельствует о достоверности полученных результатов, корректности сделанных выводов.

Выводы работы Беловой А.С. достаточно полно отражают достижения автора, соответствуют содержанию работы, не противоречат литературным данным.

Список цитируемой литературы (413 наименований) исчерпывающий; в значительной степени включает свежие работы (после 2000 года), что дополнительно указывает на высокую актуальность и значимость работы.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации. Результаты диссертации можно считать в высокой степени новыми. Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, рекомендованных для представления данных диссертационных исследований (6 статей), а также многократно представлены на научных конференциях (17 тезисов докладов на международных и российских конференциях).

Стоит отметить, что работа во многом имеет **прикладной характер**. Помимо разработки оптимальных условий синтеза соединений нескольких классов (линейные, циклические и полимерные силоксаны,  $\beta$ -дикетонатные производные дифторида бора) несколькими методами исследованы фотофизические свойства, что представляет интерес для поиска новых материалов, в том числе исследователями, работающими в смежных областях (химия элементоорганических соединений, науки о материалах, физическая оптика). Как общий результат, цель работы, состоящая в синтезе и исследовании свойств мультихромоформных силоксанов, содержащих флуорофоры на основе нафтильных и дибензоилметанатных производных дифторида бора, полностью решена. Диссертация Беловой А.С. вносит вклад как в химию высокомолекулярных соединений, так и в органическую химию, позволяет установить существенные корреляции между структурными особенностями силоксанов и их фотофизическими свойствами, а тем самым способствует развитию современной химии.

В работе установлены важные закономерности, что дополнительно подчеркивает высокую продуманность, четкое планирование проводимых в диссертации исследований. **Научные положения**, выносимые на защиту, **обоснованы**, являются в значительной степени новыми.

Основные достоинства работы Беловой А.С. состоят в следующем:

- четкое и целенаправленное планирование диссертационного исследования, выраженное в комбинировании положительных свойств разных фрагментов (стабильность силоксанов, оптические характеристики нафтильных заместителей, а также  $\beta$ -дикетонатных производных дифторида бора) в одной молекуле; выбор именно силоксановых производных благодаря их

конформационной нежесткости позволяет располагать несколько флуорофоров в одной молекуле таким образом, что способствует образованию эксимеров (дизайн новых оптических материалов);

- исследование разнообразных структурных блоков (мономерные, циклические, полимерные), содержащих Si-H-связи, перспективных для последующих модификаций, прежде всего в реакциях гидросилилирования или металлирования, в том числе для введения хромоформных групп;

- разработка синтетических методик получения моно-, бис- и тетра-замещенных силоксанов (нафтильные соединения, функционализированные дибензоилметанаты дифторида бора);

- использование в большинстве методик простых и эффективных реакций, доступных реагентов; реакции могут быть масштабированы;

- подбор оптимальных условий и реагентов проведения реакций органического синтеза. В частности, органические предшественники получают диастереоселективно (*цис*-конфигурация циклических силоксанов) и продуктоселективно (C-ацилирование енолятов замещенных ацетофенонов).

- детальное исследование фотофизических (оптических) свойств синтезированных соединений, в том числе изучение влияния растворителей, температуры и особенностей силоксана (длина, тип) на образование эксимеров;

- подтверждение образования внутримолекулярных эксимеров при введении двух и более флуорофоров в одну молекулу силоксана;

- привлечение разнообразных методов для идентификации полученных соединений и изучения их свойств.

В диссертации отсутствуют принципиальные недостатки. В качестве замечаний следует указать следующие:

- 1) Для синтеза замещенных дибензоилметанатов дифторида бора использованы Ph- и 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-производные. Почему в работе не представлены арильные производные, содержащие электроноакцепторные заместители (Hal, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, CN, NO<sub>2</sub> и т.п.)?

- 2) Отсутствуют данные спектроскопии ЯМР <sup>11</sup>B для полученных комплексов бора; для полимеров **48**, **49** не представлены данные спектроскопии ЯМР <sup>19</sup>F.

- 3) В тексте указано, что спектры поглощения или эмиссии нормированы (Рис. 8, Рис. 16, Автореферат; Рис. 94, Рис. 95, Рис. 144, Диссертация), однако нормировка выполнена на величину, отличную от единицы, что требует пояснений.

4) Из текста диссертации не ясно, каким образом интерпретированы сигналы «тт», «дт» в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **43b** (стр. 152, Диссертация), **47b** (стр. 155, Диссертация).

5) Для синтеза соединения **24** использована эффективная реакция кросс-сочетания по Сузуки, однако требующая дорогостоящих реагентов (коммерчески доступные  $\alpha$ -нафтилбороновая кислота, аллил бромид, 1 мол. %  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ). В Экспериментальной части (стр. 143, Диссертация) указан выход 99% после хроматографического разделения. Отчего проводили очистку? Альтернативная синтетическая схема с использованием «классических» вариантов органического синтеза (бromирование нафталина [Org. Synth., 1, 1921, 35] ( $\alpha$ -бромнафталин коммерчески доступен), получение на его основе реактива Гриньяра [Org. Synth., 1931, 11, 80] с последующим алкилированием аллилом бромистым) может рассматриваться как более дешевый вариант.

6) Не понятно, каким образом «стерический фактор фенильного радикала» уменьшает долю эксимера по сравнению с  $\text{DBMBF}_2\text{-OMe}$  (Автореферат, стр. 17).

7) В тексте (Диссертация, Автореферат) использованы неудачные выражения: «...нафталиновые хромофоры» (должно быть «1-нафтильные», Автореферат, стр. 9), «...можно объяснить предположением» (Автореферат, стр. 21), «...переход в аморфное состояние приводит к появлению новой кристаллической упаковки ...» (Автореферат, стр. 21), «...асимметричные  $\beta$ -дикетоны» (Диссертация, стр. 16), «погашенный спектр» (Диссертация, стр. 29), «...гашение эмиссии» (Диссертация, стр. 39), «... механизмы распада возбужденного состояния» (Диссертация, стр. 42), «...гашение флуоресценции» (Диссертация, стр. 46), «катион-лигирующие группы» (Диссертация, стр. 52), «...обрыватель цепи» (Диссертация, стр. 65, 142, 143), «...в твердом виде (в виде вязких жидкостей)» (Диссертация, стр. 72), «... диоксАлановой группой» (Диссертация, стр. 80), «... разупорядочение вызвано плоскостью отражения, в которой находится молекула» (Диссертация, стр. 81), «...асимметричный элемент» (Диссертация, стр. 84), «...реакцию снятия защиты...» (Диссертация, стр. 80), «...вымешивают» (Диссертация, стр. 146) и др.

8) Описание экспериментальных методик (Экспериментальная часть) требует указания деталей. В частности, должен быть указан внешний вид всех выделяемых веществ; также необходимо приводить количества реагентов в г (в мл), растворителей – в мл; для веществ, выделенных хроматографически -  $R_f$ . Для стабильных веществ должны быть указаны температуры плавления (кипения).

9) В диссертации и в автореферате присутствует небольшое количество опечаток.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости представленного диссертационного исследования. Диссертация Беловой А.С. является законченным

исследованием, в котором решены важные научные и прикладные задачи современной химии. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» (химические науки) и 1.4.3 «Органическая химия» (химические науки). По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости данная диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции.

Таким образом, соискатель, Белова Анастасия Станиславовна, безусловно **заслуживает** присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.3 «Органическая химия».

#### **Официальный оппонент:**

ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

доктор химических наук (специальность 1.4.8 (02.00.08) – химия элементоорганических соединений)

Телефон: +7 (495) 939-1234

zaitsev@org.chem.msu.ru

Зайцев Кирилл Владимирович

"27" марта 2023 г.

Подпись Зайцева К.В. удостоверяю:  
И.о. декана Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова  
Д.х.н., профессор  
Карлов Сергей Сергеевич

27.03.2023



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет

Почтовый адрес: 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Тел: +7 (495) 939-3571

Адрес электронной почты: dekanat@chem.msu.ru