

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной
работе ФГБОУ ВО «УГНТУ»
доктор технических наук, профессор

Ибрагимов И.Г.

«16» октября 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» на диссертационную работу Мелешенковой Валентины Владимировны «Новые push-pull азокрасители на основе ди- и тригидроксиинитро(метил)бензолов: синтез, свойства и перспективы практического использования», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

1. Актуальность темы выполненной работы.

Диссертационная работа Мелешенковой Валентины Владимировны направлена на разработку препаративно удобных, селективных методов синтеза неописанных ранее *push-pull* азохромофоров на основе ди- и тригидроксиинитро(метил)бензолов, и исследование их свойств определяющих области практического использования полученных соединений.

Актуальность представленной работы определяется важностью вовлечения в синтез азокрасителей со специальными свойствами малоизученных, доступных и дешёвых отечественных полупродуктов, и тем самым решения задач развития сырьевой базы малотоннажной химии, а также получение продуктов и материалов способных заменить имеющийся импортный ассортимент аналогичных промышленно производящихся продуктов.

Диссертационная работа Мелешенковой В.В. является развитием научных работ, проводимых на кафедре органической химии РГУ им А.Н. Косыгина в течение последних 20 лет и направленных на разработку стратегии получения азокрасителей и азоксипигментов, обладающих высокими эксплуатационными, фунгицидными и хелатирующими свойствами на базе доступных малоизученных многотомных фенолов, получаемых из конверсионного или выделяемых из возобновляемого растительного сырья.

2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора.

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в изучении реакционной способности и региоспецифичности малоизученных ди- и тригидроксиинитро(метил)бензолов в реакции азосочетания с различными по строению солями арилдиазония и выявлению корреляции между строением полученных азосоединений и проявляемыми ими свойствами. Наиболее значимыми положениями научной новизны являются следующие:

1. Впервые показано, что 2,4,6-тригидроксиинитробензол в реакции азосочетания с различными по строению солями арилдиазония образует преимущественно бисазосоединения. Уменьшение количества гидроксигрупп в молекуле полифенола снижает его реакционную способность в отношении солей арилдиазония приводя к получению только моноазопродукта;

2. Впервые показано, что увеличение числа гидроксильных групп в молекуле изученных азосоединений с одной стороны способствует улучшению показателей устойчивости окрасок к действию мокрых обработок, с другой - ухудшает показатель устойчивости окраски к действию света. Установлено, что замена метильной на нитрогруппу, а также увеличение количества азогрупп в молекуле азосоединений не приводит к значительному изменению показателей устойчивости окраски к действию мокрых обработок;

3. Впервые показано, что ярко выраженными галохромными свойствами способны обладать только моно- и бисазосоединения, содержащие OH и NO₂ группы в кольце диазосоставляющей. Отмечено, что интервал pH в котором наблюдается изменение окрасок на твердых субстратах, окрашенных исследуемыми азосоединениями, смещается в область более низких значений pH, по сравнению с поведением этих азосоединений в растворе;

4. Впервые показано, что с увеличением диполярности/поляризуемости растворителя (π^* , SP) наблюдается положительный сольватохромизм, а наибольший вклад в сольватохромизм вносят диполярность/поляризуемость (π^* , SP), протонакцепторная способность растворителя к образованию водородных связей с азосоединениями (β) и кислотность растворителя (SA);

5. Впервые показано, что ряд синтезированных азосоединений, содержащих в своём строении определенно расположенные комплексообразующие группы, является селективными хемосенсорами по отношению к катионам Mg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺. Комплексные соединения металлов с лигандами имеют среднюю устойчивость ($\lg\beta/n = 4,3 - 4,6$);

6. Впервые выявлена положительная корреляция данных по острой токсичности водорастворимых полифункциональных азобензолов, полученных с использованием компьютерного прогноза в условиях *in silico* с данными реальных экспериментов в условиях *invitro*.

3. Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора.

Практическая значимость полученных диссертантом результатов заключается в раскрытии синтетического потенциала малоизученных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов позволивший рассматривать их как перспективные реагенты малотоннажной химии для возрождения производства синтетических красителей в РФ.

Автором разработаны эффективные методики получения, выделены и идентифицированы 36 не описанных ранее азопроизводных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов.

Показано, что на основе моно- и бисазосоединений, содержащих OH и NO₂ группы в кольце диазосоставляющей можно получать текстильные и полимерно-пленочные pH-чувствительные индикаторы, позволяющие за короткий промежуток времени эффективно обнаруживать в помещениях рабочей зоны пары кислот и оснований невооруженным глазом.

Обнаруженное наличие корреляций между нелинейно-оптическими свойствами растворителя и структурой исследуемых азосоединений, которые могут иметь предсказательный характер, позволило автору работы выявить азосоединения перспективные в качестве зондов для определения параметров сольватирующей среды растворителя.

Ряд синтезированных азосоединений, содержащих в своём строении определенно расположенные комплексообразующие группы, способны селективно обнаруживать катионы Ni²⁺, Mg²⁺ и Co²⁺ в объектах экологического мониторинга, а также могут быть рекомендованы для получения волокнистых поликапроамидных хемосорбционных фильтрующих материалов.

Разработанный автором комплексный подход, сочетающий в себе прогнозирование значений острой токсичности *in silico* и экспериментальных методов *in vitro*, показал перспективность его использования для пропедевтической оценки острой токсичности водорастворимых синтетических красителей.

4. Оценка содержания диссертации.

Структура диссертационной работы Мелешенковой В.В. построена по традиционной схеме и вполне логична. Содержание полностью соответствует теме, целям и задачам работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка использованной литературы, включающего 235 наименований. Материал диссертации изложен на 205 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка и 22 таблицы.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 20 научных работах, из них 5 работ опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России, из которых 2 - в международных системах цитирования Scopus, 5 статей в прочих научных журналах и 10 работ, опубликованных в материалах научных конференций различного уровня. Количество и структура публикаций соответствует требованиям п. 13 Постановления Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней».

Во введении автором подробно описывается актуальность выбранного направления исследований и формулируется основная цель диссертационной работы – разработка методов синтеза неописанных ранее *push-pull* азохромофоров на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов, и исследование свойств, определяющих области их практического использования.

В литературном обзоре обобщены литературные данные по изучению хемосенсорных, сольвато- и галохромных свойств *push-pull* азохромофоров за последние 20 лет.

В разделе «Обсуждение результатов» автор приводит результаты исследования по синтезу и изучению свойств неописанных ранее *push-pull* азохромофоров на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов. Диссертантом впервые в ряду изученных соединений (2,4,6-тригидроксинитробензола, 2,6-дигидроксинитробензола и 2,6-дигидрокситолуола) выявлено влияние строения субстратов на региоспецифичность в реакции азосочетания с различными по строению солями арилдиазония. Автором работы показано, что синтезированные азосоединения способны эффективно окрашивать текстильные материалы из волокон амфотерного характера и обеспечивать хорошие эксплуатационные характеристики окрасок. Выявлена корреляция между показателями устойчивости окрасок текстильных материалов к физико-химическим воздействиям и строением молекул азокрасителей. Показано, что ярко выраженный сольватохромизм проявляют только моно- и бисазокрасители, содержащие ОН и NO₂ группы в кольце диазосоставляющей. Показано существование корреляций между нелинейно-оптическими свойствами растворителя и структурой исследуемых соединений, которые могут иметь предсказательный характер. Установлено, что ярко выраженными галохромными свойствами как в растворе, так и на текстильном (1% от массы волокна) и полимерно-плёночном субстрате (0,1% от массы полимера) обладают только моно- и бисазокрасители, содержащие ОН и NO₂ группы в кольце диазосоставляющей. Наиболее сильно и в более узком интервале рН меняют цвет азосоединения на основе 2,6-дигидроксинитробензола. Показано, что полученные текстильные и полимерно-плёночные рН-индуцируемые датчики устойчивы к агрессивным средам, выдерживают более 10 циклов изменений окраски, и способны эффективно за короткий промежуток времени обнаруживать пары кислот и аммиака невооруженным

глазом, причем скорость обнаружения паров аммиака выше, чем паров хлороводорода. Установлено, что комплексные соединения металлов со структурноподобными моно- и биазосоединениями, полученными на основе о-аминофенолов, имеют среднюю устойчивость ($\lg\beta \approx 4,4$). Получены материалы, сорбирующие ионы никеля и кобальта. Применение комплексного подхода оценки токсичности водорастворимых азосоединений, сочетающего в себе, прогнозирование значений острой токсичности *in silico* с использованием программного обеспечения GUSAR (Acute rat toxicity prediction) и экспериментальных методов *in vitro* позволяет более точно оценить токсичность изучаемых объектов. Изученные в работе новые водорастворимые азосоединения в исследуемых концентрациях в соответствии с данными о токсичности можно отнести к группе малотоксичных соединений, что показывает перспективность их использования в технологиях колорирования текстильных материалов.

Экспериментальные данные получены с использованием сертифицированного оборудования и с применением современного комплекса физико-химических методов исследования: ЯМР ^1H спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, УФ-vis-спектроскопия. Содержание главы полностью соответствует положениям, представленным для защиты.

В экспериментальной части представлены подробные данные о процедурах синтеза целевых продуктов, их очистки, выделения и идентификации. Рассмотрение этого раздела позволяет сделать однозначный вывод о достоверности полученных результатов.

Автореферат в целом отражает содержание диссертационной работы. Оформление диссертационной работы и автореферата диссертации соответствует требованиям ГОСТ Р.7.0.11 «Диссертация и автореферат диссертации».

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты представленной работы могут быть использованы при проведении научно-исследовательских и поисковых работ в научных организациях, занимающихся синтезом различных полифункциональных органических соединений: ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН», ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», ФГБОУ ВО «Ивановский химико-технологический университет», АО «НИОПИК». Полученные результаты и рекомендации также могут быть использоваться в преподавании курсов лекций по органической химии и химии красителей в профильных Российских ВУЗах.

6. Замечания по работе

Вместе с тем следует отметить, что по содержанию диссертационной работы имеются следующие замечания:

1. Полагаю, что для установления структур комплексных соединений с катионами металлов полезно было бы детальное использование ЯМР спектроскопии на ядрах ^{15}N и ^{17}O .
2. Полученные в работе бис-азосоединения относятся к группе мало- и среднетоксичных веществ, поэтому следовало оценить возможность их использования в качестве противомикробных и антибактериальных веществ.
3. В диссертации выявлены изменения сорбционных свойств ряда окрашенных текстильных материалов относительно ионов металлов, однако не делается попыток объяснения влияния на эти характеристики строения азо-и диазосоставляющих.
4. В тексте диссертации имеются опечатки и неудачные выражения, однако эти замечания не снижают ценности представленной диссертационной работы.

7. Заключение

Основные положения, выводы и рекомендации, полученные в диссертации, достаточно обоснованы и аргументированы. Поставленные в диссертации задачи решаются на основе корректного использования принципов и подходов, используемых в органической химии.

Таким образом, представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи заключающейся в разработке эффективных методов синтеза новых азосоединений на основе малоизученных полифенолов, обладающих галохромными, сольватохромными и хелатирующими свойствами, и имеющей важное значение для теории и практики получения азокрасителей со специальными свойствами.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют направлениям исследований, включенных в паспорт специальности 1.4.3. «Органическая химия»: п.1 - Выделение и очистка новых соединений; п. 3 - Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; п.7 Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

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

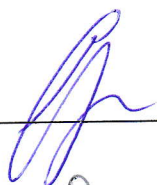
Соискатель Мелешенкова Валентина Владимировна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Доклад соискателя был заслушан и обсужден на заседании кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «УГНТУ» «16» октября 2023 г., протокол № 3.

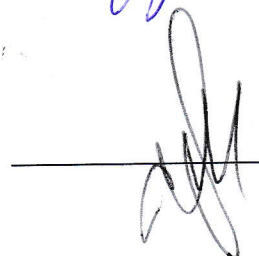
Отзыв подготовили:

Профессор кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «УГНТУ», доктор химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия), профессор

Заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «УГНТУ», член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия), профессор



Султанова Р.М.



Злотский С.С.

«16» октября 2023 г.

ФГБОУ ВО «УГНТУ»

Почтовый адрес организации: 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1
+7(347)242-08-54; e-mail: oax-ugntu@mail.ru