

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Мелешенковой Валентины Владимировны

на тему:

НОВЫЕ *push-pull* АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИГИДРОКСИНИТРО(МЕТИЛ)БЕНЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Мелешенковой В.В. посвящена синтезу и исследованию свойств азокрасителей на основе ди- и тригидрокси(нитро)метилбензолов. Азокрасители – самый разнообразный и многочисленный класс синтетических красителей. Возможность широкой структурной модификации хромофоров позволяет получать красители самой широкой цветовой гаммы и обладающие при этом заданными свойствами. Фотофизические свойства *push-pull* азохромофора могут варьироваться путем изменения природы и взаимного расположения донорно-акцепторных заместителей, а также протяженностью хромофорной системы. *Push-pull* азохромофоры находят широкое применение в качестве красителей для колорирования самых разных материалов, а также в качестве индикаторов. В последние десятилетия *push-pull* азохромофоры находят применение в нелинейной оптике, солнечной энергетике, оптических устройствах хранения данных, в качестве цветных фильтров в ЖК-дисплеях и в других областях. В этой связи, разработка путей синтеза новых азокрасителей и исследование их свойств, несомненно, является **актуальной задачей**. Несомненным достоинством рецензируемой работы является использование автором для получения новых красителей доступных и дешевых отечественных продуктов, что позволит в перспективе хотя бы частично заменить ассортимент импортных красителей.

Целью работы явилась разработка препаративно удобных, селективных методов синтеза неописанных ранее *push-pull* азохромофоров на основе ди- и тригидрокси(нитро)метилбензолов, и исследование свойств, определяющих области их практического использования.

В соответствии с поставленной целью автором решены следующие задачи:

- изучены условия проведения реакции азосочетания ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов с различными по строению солями арилдиазония, приводящей к получению неописанных ранее *push-pull* азокхромофоров;

- исследована возможность использования синтезированных азосоединений в качестве азокрасителей для колорирования текстильных материалов из волокон амфотерного характера (шерсть, полиамид). Определена устойчивость окраски образцов текстильных материалов к действию мокрых обработок и света;

- выявлены красители с ярко выраженным сольватохромизмом;

- изучено галохромное поведение синтезированных азосоединений в растворе и на текстильном и полимерно-плёночном субстрате;

- изучены закономерности комплексообразования некоторых вновь синтезированных красителей с ионами ряда металлов, определены состав и константы образования комплексов. Исследованы сорбционные свойства поликапроамидной ткани, окрашенной синтезированными азосоединениями в отношении некоторых ионов металлов;

- проведена комплексная оценка токсичности синтезированных водорастворимых азосоединений.

Научная новизна работы кратко может быть сформулирована в нескольких пунктах, а именно:

Впервые

- изучена реакционная способность и региоспецифичность малоизученных ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов в реакции азосочетания с различными по строению солями арилдиазония;

- показано, что увеличение числа гидроксильных групп в молекуле изученных азосоединений способствует улучшению показателей устойчивости окрасок к мокрым обработкам, но ухудшает светостойкость;

- установлено, что галохромными свойствами обладают только моно- и бисазосоединения, содержащие OH и NO₂ группы в кольце диазосоставляющей;

- показано, что ярко выраженными сольватохромными свойствами обладают азосоединения, полученные с использованием нитроаминофенолов в качестве диазосоставляющих;

- установлено, что некоторые из синтезированных азосоединений являются селективными хемосенсорами по отношению к катионам Mg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺;

- выявлена положительная корреляция данных по острой токсичности синтезированных водорастворимых красителей с использованием компьютерного прогноза *in silico* с данными экспериментов в условиях *in vitro*.

Теоретическая значимость работы заключается в раскрытии синтетического потенциала малоизученных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов в качестве доступных прекурсоров в схемах фрагментарно-ориентированного дизайна широкой гаммы полифункциональных *push-pull* азохромофоров для различных областей практического применения.

Практическая значимость. Результаты работы выявляют возможности отечественной сырьевой базы для возрождения производства синтетических красителей в РФ. Разработаны эффективные методики получения, синтезированы и идентифицированы 36 не описанных ранее азопроизводных малоизученных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов. Синтезированные красители окрашивают различные текстильные материалы в цвета жёлтой, коричневой, красной, фиолетовой гаммы, и обеспечивают при этом хорошую устойчивость окраски к стирке и действию пота.

Диссертация Мелешенковой В.В. изложена на 205 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка и 22 таблицы. Список литературы включает 235 наименований.

Во **введении** раскрыта актуальность темы исследования, степень ее разработанности, определены цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

Обзор литературы (Глава 1) включает в себя всю информацию, необходимую для обоснования поставленной задачи, методов исследования и поиска путей практического применения азокрасителей различного строения. Так, проведен анализ хемосенсорных свойств азокрасителей в зависимости от их строения по отношению к катионам металлов и анионам органических и неорганических кислот, представлена современная информация о сольвато- и галохромных свойствах азокрасителей. Обзор написан хорошим научным языком, грамотно структурирован, позволяет читателю оценить современные взгляды на свойства азокрасителей и направления их применения. Весьма важно, что автором в основном цитируется литература за последние 10 – 15 лет. С другой стороны, на взгляд оппонента, литературный обзор имеет избыточный объем (около 70 страниц, около 200 источников). Считаю, что без ущерба для работы этот раздел можно было бы сократить в 1.5 – 2 раза.

Набольшее внимание привлекает **Глава 2**. Этот раздел посвящен **обсуждению** полученных автором **результатов**. Он состоит из 6 подразделов, а касающихся синтеза моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов, возможности использования синтезированных азосоединений для колорирования текстильных материалов, исследования галохромных свойств синтезированных моно- и бисазокрасителей, исследования их сольватохромных и комплексообразующих свойств, комплексной оценки токсичности некоторых синтезированных водорастворимых красителей методами *in silico* и *in vitro*.

Все впервые полученные соединения надежно идентифицированы автором методами масс-спектрометрии, в том числе и высокого разрешения, спектроскопии ЯМР ^1H , электронной спектроскопии.

Соискателем установлено, что некоторые из синтезированных красителей могут быть использованы для крашения поликапроамидных и шерстяных тканей, причем устойчивость окрасок находится на уровне

применяемых красителей, показана возможность обнаружения паров хлороводорода и аммиака изготовленными текстильными и полимерно-пленочными сенсорами, установлена возможность использования красителей в качестве зондов для определения параметров сольватирующей среды, окрашенные полиамидные текстильные материалы можно рассматривать в качестве сорбентов для группового извлечения ионов тяжелых металлов из растворов, сделан вывод о применимости метода *in silico* для первичной оценки токсичности новых или известных азосоединений.

Глава 3 (**Экспериментальная часть**) производит весьма благоприятное впечатление. Она содержит сведения о чистоте исходных реактивов и растворителей, об использованной приборной базе, методике синтеза и выделения красителей, данные об их идентификации. Совокупность использованных экспериментальных и теоретических приемов, использованные методы анализа вполне обеспечивают необходимую для диссертационной работы надежность и достоверность представленных результатов. Считаю, что соискатель уверенно овладел комплексом физико-химических методов и грамотно использовал их при проведении исследований.

Основные результаты и выводы, приведенные в заключении работы, представляются обоснованными и корректно сформулированными.

Научная общественность имеет возможность ознакомиться с работами Мелешенковой В.В., опубликованными в ведущих рецензируемых научных журналах. По теме диссертации **опубликовано** 5 статей в журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России, из которых 2 – в международной системе цитирования *Scopus*, 5 статей в прочих научных журналах, а также тезисы 10 докладов в материалах научных конференций различного уровня.

Автореферат диссертации полностью передает основное содержание работы.

При ознакомлении с диссертацией принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую работы, не возникло. Однако имеется ряд уточняющих вопросов и замечаний.

1. При исследовании реакционной способности азосоставляющих автор в качестве «самой активной» диазосоставляющей использовал диазотированный 4-нитроанилин (стр. 85 и далее). Почему не применялся еще более активный диазотированный динитроанилин?

2. При сочетании тригидроксинитробензола с фенилдиазонием и толилдиазонием образуется смесь моно- и дис-азокрасителей в соотношении 1:1 (стр. 85) В то же время, при сочетании с п-сульфофенилдиазонием, причем в более основной среде, селективно образуется продукт монозамещения, хотя активность указанного диазосоединения должна быть не меньше, а больше. С чем это связано?

3. В спектрах ЯМР ^1H некоторых красителей (например, **8a**, **10a**, рис. 22, 25) отсутствуют сигналы протонов гидроксигрупп, хотя как в спектрах азосоставляющих (рис. 20, 21), так и в спектрах других красителей (рис. 26, соединение **12a**) эти сигналы ярко выражены. Чем это можно объяснить?

4. На стр. 89 приведен спектр ЯМР ^1H красителя **9b**. Можно ли по представленным данным оценить содержание в растворе соответствующих азо-гидразонных таутомеров?

5. При исследовании реакции азосочетания дигидроксинитробензола с хлоридом 4-нитрофенилдиазония использовалось соотношение реагентов 1:1 и 1:2, что приводило к образованию только моноазосоединения. Проводились ли эксперименты с бóльшим избытком диазосоставляющей?

6. Автор заявляет (стр. 94), что «в отличие от 2,4,6-тригидрокситолуола получить бисазокрасители на основе дигидрокситолуола не представляется возможным, что говорит о его низкой реакционной способности в реакции азосочетания». В то же время известны дис- и даже трис-азокрасители на основе резорцина, например Кислотный светло-коричневый для кожи, Кислотный коричневый К для кожи, получаемые сочетанием резорцина с двумя и тремя диазосоставляющими. С чем

связывает автор уменьшение реакционной способности азосоставляющей при введении в молекулу резорцина метильной группы (ЭД – заместителя)?

7. В табл. 10, графа 2 (стр. 139) для красителя 9з в растворе ДМФА полоса поглощения находится при 440 нм. Очевидно, что цвет красителя в этом растворителе более глубокий, чем в воде (515 нм) и в ДМСО (446 нм). Нет ли здесь ошибки?

8. При испытании красителей к стирке автор руководствовался ГОСТ 9733.4-83. Почему не были использованы более современные стандарты, например, ГОСТ ISO 105-C08 2009, ГОСТ ISO 105-C10 2014?

В работе встречаются опечатки и неудачные выражения, например «сдвиг ароматических протонов» (стр. 117), «наиболее длинная полоса поглощения» (стр. 122) и др.

Возникшие вопросы и замечания не умаляют достоинств работы, не ставят под сомнение ее научную значимость и обоснованность основных выводов.

Таким образом, по объему, актуальности темы, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Мелешенковой Валентины Владимировны на тему «Новые *push-pull* азокрасители на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов: синтез, свойства и перспективы практического использования» соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г, № 842, в действующей редакции), поскольку в ней решена научная задача разработки препаративно удобных, селективных методов синтеза новых *push-pull* азохромофоров на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов, и исследование свойств, определяющих области их практического использования, что вносит существенный вклад в развитие органической химии.

Рассмотренные в диссертации Мелешенковой В.В. вопросы соответствуют направлениям исследований, включенных в паспорт

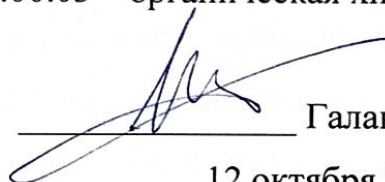
специальности 1.4.3. «Органическая химия»: п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», и п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

На основании вышеизложенного, считаю, что соискатель Мелешенкова Валентина Владимировна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. «Органическая химия».

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в сети «Интернет».

Официальный оппонент:

профессор кафедры технологии тонкого органического синтеза ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»), доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия), доцент



Галанин Николай Евгеньевич

12 октября 2023 г.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

Тел. +7 (980) 734-05-72, e-mail: galanin_ne@isuct.ru

Подпись Галанина Н.Е. заверено

Проректор по науке и инновациям

ФГБОУ ВО «ИГХТУ», пр. Шереметевский, д. 7



А.А. Гушин