

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. КОСЫГИНА
(ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»**

Адрес: 117997, г. Москва, Садовническая ул., д. 33, стр. 1, тел. +7 (495) 811-01-01

О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Мелешенковой Валентины Владимировны

на тему: «Новые *push-pull* азокрасители на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов: синтез, свойства и перспективы практического использования» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.368.01

созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

от 23 ноября 2023 г.
протокол № 13

Диссертационный совет 24.2.368.01 пришел к выводу о том, что диссертация «Новые *push-pull* азокрасители на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов: синтез, свойства и перспективы практического использования» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, и по результатам тайного голосования принял решение присудить **Мелешенковой Валентине Владимировне** ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

На заседании диссертационного совета присутствовали следующие члены совета:

1. Кобраков К.И. (председатель совета)	доктор химических наук	1.4.3
2. Ковальчукова О.В. (зам. председателя)	доктор химических наук	1.4.3
3. Кильдеева Н.Р. (зам. председателя)	доктор химических наук	2.6.11
4. Редина Л.В. (ученый секретарь)	доктор технических наук	2.6.11
5. Атрощенко Ю.М.	доктор химических наук	1.4.3
6. Бокова Е.С.	доктор технических наук	2.6.11
7. Василенко И.А.	доктор медицинских наук	2.6.11
8. Карлов С.С.	доктор химических наук	1.4.3
9. Кирш И.А.	доктор химических наук	2.6.11
10. Корсаков М.К.	доктор химических наук	1.4.3
11. Кузнецов Д.Н.	кандидат химических наук	1.4.3
12. Макаров В.А.	доктор фармацевтических наук	1.4.3
13. Старосотников А.М.	доктор химических наук	1.4.3
14. Третьякова А.Е.	доктор технических наук	2.6.11
15. Черноусова Н.В.	кандидат технических наук	2.6.11
16. Чурсин В.И.	доктор технических наук	2.6.11

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

24.2.368.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «23» ноября 2023 г., протокол № 13

О присуждении Мелешенковой Валентине Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые *push-pull* азокрасители на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов: синтез, свойства и перспективы практического использования» в виде рукописи по специальности 1.4.3. Органическая химия, химические науки, принята к защите 14 сентября 2023 года, протокол №6, диссертационным советом 24.2.368.01, созданным на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, приказ о создании диссертационного совета от 24 октября 2022 г. № 1335/нк).

Соискатель Мелешенкова Валентина Владимировна, 02 марта 1996 года рождения. В 2019 году соискатель окончила ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология с присвоением квалификации магистр.

В 2023 году соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (направленность «Органическая химия») с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

В настоящее время работает в должности преподавателя кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук доцент Кузнецов Дмитрий Николаевич гражданин РФ, работает в должности заведующего кафедрой «Органической химии» ФГБОУ ВО «Российский государственный

университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук профессор Перевалов Валерий Павлович, гражданин РФ, работает в должности заведующего кафедрой «Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации;

доктор химических наук доцент Галанин Николай Евгеньевич, гражданин РФ, работает в должности профессора кафедры «Технологии тонкого органического синтеза» ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа), в своем *положительном* заключении, подписанном член-корреспондентом Академии наук Республики Башкортостан доктором химических наук, профессором Злотским С.С., заведующим кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» и утвержденном доктором технических наук, профессором Ибрагимовым И.Г., проректором по научной и инновационной работе, указала, что диссертационная работа по содержанию, объему и уровню теоретических и экспериментальных исследований соответствует требованиям ВАК РФ п. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, с изменениями и дополнениями) и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача имеющая существенное значение для развития химии *push-pull* азокрасителей, а ее автор – Мелешенкова Валентина Владимировна – заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» «16» октября 2023 года, протокол № 3).

Соискатель имеет **20** опубликованных работы, все по теме диссертации, общим объёмом 5,00 п.л., в том числе **5** статей в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Соискателем опубликовано **5** статей в прочих научных журналах и **10** работ, опубликованных в материалах научных конференций различного уровня.

Все работы по теме диссертации написаны в соавторстве с научным руководителем и другими исследователями. Личный вклад соискателя составляет 85 % и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, интерпретации и обсуждении результатов, подготовке публикаций, формулировке выводов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Meleshenkova V.V., Tyurin V.S., Zamilatskov I.A., Kuznetsov D.N. Halochromic properties of new nitrophenol-based azochromophores // Photochemistry

& Photobiology, A: Chemistry. 2023. 114924. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.114924.

2. Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н., Караваева Е.Б., Кобраков К.И. Новые азокрасители на основе 2-метилрезорцина для поликапроамидных волокон // Химическая технология. 2023. Т. 24. №5. с. 165-170. DOI: 10.31044/1684-5811-2023-24-5-165-170.

3. Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Оценка влияния химического строения ди- и тригидроксиазобензолов на устойчивость окрасок полиамидных текстильных материалов к физико-химическим воздействиям // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 74. № 4. с. 48-56. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-48.

4. Мелешенкова В.В., Солнышкина М.Я., Переплетчиков К.О., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Комплексная оценка токсичности некоторых структурноподобных полигидроксиазобензолов методами *in silico* и *in vitro* // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73. № 2. с. 75-82. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-2-75.

5. Meleshenkova V.V., Shukurov R.O., Kuznetsov D.N. New azo dyes based on 1,3-dihydroxynitrobenzene and 2,4,6-trihydroxynitrobenzene for polycapraamide fibers // Fibre Chemistry. 2022. Т. 53. № 6. С. 446-450. DOI: 10.1007/s10692-022-10327-0.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

На диссертацию и автореферат поступило **10** отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности 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., с изменениями и дополнениями).

В отзыве кандидата химических наук, доцента Кудрявцевой Т.Н. руководителя научно-исследовательской лаборатории органического синтеза ФГБОУ ВО «Курский государственный университет» в качестве замечания отмечено, что восприятие материала синтетической части исследования затрудняет отсутствие выходов, синтезированных азосоединений. Из текста автореферата остается неясным оценивал ли автор устойчивость окрасок, полученных текстильных рН-чувствительных колориметрических датчиков к действию мокрых обработок.

В отзыве доктора химических наук профессора Анисимова А.В., заведующего лабораторией «Гетероатомных соединений» кафедры «Химии нефти и органического катализа» Химического факультета ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова» в качестве замечания отмечено, что автор выявил интересные закономерности реакции азосочетания в исследованном им ряду полифенолов. Эти результаты были бы более убедительны при изучении

особенностей поведения молекул полифенолов с другими заместителями, кроме CH_3 и NO_2 . С точки зрения перспектив практической реализации результатов хотелось бы видеть связь «параметров» предлагаемых индикаторов со значениями реальных ПДК возможных объектов контроля.

В отзыве член-корреспондента РАН доктора химических наук Буряка А.К., директора ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» в качестве замечаний отмечено, что на рисунке 1 присутствуют обозначения 7^1 , 7^- , 7^2 и 7^{2-} которые выпадают из общей системы обозначений и не имеют ссылок в тексте автореферата. Также исходя из текста автореферата остается не ясным каким образом достигалось изменение полярности растворителей и как проводился их подбор для изучения сольватохромных свойств синтезированных соединений.

В отзыве доктора химических наук профессора Зубковой Н.С. заместителя генерального директора по науке АО «ФПГ Энергоконтракт» в качестве замечания отмечено, что в работе установлено, что увеличение числа гидроксильных групп в молекуле изученных азосоединений способствует улучшению устойчивости окраски к поту и стирке, но отсутствует объяснение этого эффекта. Устойчивость окраски к свету определялась по ГОСТ 11279.2-83, однако не указан пункт, устанавливающий условия проведения испытаний, отличающихся по уровню воздействия и полученными результатами.

В отзыве доктора химических наук профессора Кофанова Е.Р. профессора кафедры «Органической и аналитической химии» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» задан ряд вопросов. Чем объясняется разная реакционная способность 1-замещенных-2,4,6-тригидроксибензолов и 1-замещенных-2,6-дигидроксибензолов в реакциях азосочетания? Квантово-химические расчеты обычно проводятся в какой-то квантово-химической компьютерной программе. Это очень важная информация, потому что реализация расчетных методов отличается в различных программах. В данной работе какую программу для квантово-химических расчетов использовали? При проведении комплексной оценки токсичности проводилось ли сравнение с известными азокрасителями? Что использовали в качестве контроля?

В отзыве кандидата химических наук Сысоева П.И., директора по производству АО «Петрохим» в качестве замечания отмечено, что в списке публикаций отсутствуют заявки на изобретение, хотя некоторые результаты вполне могли бы быть оформлены соответствующим образом. Оценивал ли автор степень вымывания красителя с полиамидного текстильного материала, который он предполагает использовать в качестве хемосорбционного фильтра.

В отзыве кандидата химических наук Лавровой О.М., доцента кафедры «Органической химии им. А.Е. Арбузова» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» в качестве замечания отмечено, что в рамках автореферата автор упоминает об исследовании использования синтезированных азосоединений для коллорирования текстильных материалов, и исследование устойчивости окраски. Так как в автореферате указывается, возможность заменить импортные продукты аналогичного назначения, то было бы полезно как в теоретическом,

особенностей поведения молекул полифенолов с другими заместителями, кроме CH_3 и NO_2 . С точки зрения перспектив практической реализации результатов хотелось бы видеть связь «параметров» предлагаемых индикаторов со значениями реальных ПДК возможных объектов контроля.

В отзыве член-корреспондента РАН доктора химических наук Буряка А.К., директора ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» в качестве замечаний отмечено, что на рисунке 1 присутствуют обозначения 7^1 , 7^- , 7^2 и 7^{2-} которые выпадают из общей системы обозначений и не имеют ссылок в тексте автореферата. Также исходя из текста автореферата остается не ясным каким образом достигалось изменение полярности растворителей и как проводился их подбор для изучения сольватохромных свойств синтезированных соединений.

В отзыве доктора химических наук профессора Зубковой Н.С. заместителя генерального директора по науке АО «ФПП Энергоконтракт» в качестве замечания отмечено, что в работе установлено, что увеличение числа гидроксильных групп в молекуле изученных азосоединений способствует улучшению устойчивости окраски к поту и стирке, но отсутствует объяснение этого эффекта. Устойчивость окраски к свету определялась по ГОСТ 11279.2-83, однако не указан пункт, устанавливающий условия проведения испытаний, отличающихся по уровню воздействия и полученными результатами.

В отзыве доктора химических наук профессора Кофанова Е.Р. профессора кафедры «Органической и аналитической химии» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» задан ряд вопросов. Чем объясняется разная реакционная способность 1-замещенных-2,4,6-тригидроксибензолов и 1-замещенных-2,6-дигидроксибензолов в реакциях азосочетания? Квантово-химические расчеты обычно проводятся в какой-то квантово-химической компьютерной программе. Это очень важная информация, потому что реализация расчетных методов отличается в различных программах. В данной работе какую программу для квантово-химических расчетов использовали? При проведении комплексной оценки токсичности проводилось ли сравнение с известными азокрасителями? Что использовали в качестве контроля?

В отзыве кандидата химических наук Сыроева П.И., директора по производству АО «Петрохим» в качестве замечания отмечено, что в списке публикаций отсутствуют заявки на изобретение, хотя некоторые результаты вполне могли бы быть оформлены соответствующим образом. Оценивал ли автор степень вымывания красителя с полиамидного текстильного материала, который он предполагает использовать в качестве хемосорбционного фильтра.

В отзыве кандидата химических наук Лавровой О.М., доцента кафедры «Органической химии им. А.Е. Арбузова» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» в качестве замечания отмечено, что в рамках автореферата автор упоминает об исследовании использования синтезированных азосоединений для коллорирования текстильных материалов, и исследование устойчивости окраски. Так как в автореферате указывается, возможность заменить импортные продукты аналогичного назначения, то было бы полезно как в теоретическом,

особенностей поведения молекул полифенолов с другими заместителями, кроме CH_3 и NO_2 . С точки зрения перспектив практической реализации результатов хотелось бы видеть связь «параметров» предлагаемых индикаторов со значениями реальных ПДК возможных объектов контроля.

В отзыве член-корреспондента РАН доктора химических наук Буряка А.К., директора ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» в качестве замечаний отмечено, что на рисунке 1 присутствуют обозначения 7^1 , 7^- , 7^2 и 7^{2-} которые выпадают из общей системы обозначений и не имеют ссылок в тексте автореферата. Также исходя из текста автореферата остается не ясным каким образом достигалось изменение полярности растворителей и как проводился их подбор для изучения сольватохромных свойств синтезированных соединений.

В отзыве доктора химических наук профессора Зубковой Н.С. заместителя генерального директора по науке АО «ФПГ Энергоконтракт» в качестве замечания отмечено, что в работе установлено, что увеличение числа гидроксильных групп в молекуле изученных азосоединений способствует улучшению устойчивости окраски к поту и стирке, но отсутствует объяснение этого эффекта. Устойчивость окраски к свету определялась по ГОСТ 11279.2-83, однако не указан пункт, устанавливающий условия проведения испытаний, отличающихся по уровню воздействия и полученными результатами.

В отзыве доктора химических наук профессора Кофанова Е.Р. профессора кафедры «Органической и аналитической химии» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» задан ряд вопросов. Чем объясняется разная реакционная способность 1-замещенных-2,4,6-тригидроксибензолов и 1-замещенных-2,6-дигидроксибензолов в реакциях азосочетания? Квантово-химические расчеты обычно проводятся в какой-то квантово-химической компьютерной программе. Это очень важная информация, потому что реализация расчетных методов отличается в различных программах. В данной работе какую программу для квантово-химических расчетов использовали? При проведении комплексной оценки токсичности проводилось ли сравнение с известными азокрасителями? Что использовали в качестве контроля?

В отзыве кандидата химических наук Сыроева П.И., директора по производству АО «Петрохим» в качестве замечания отмечено, что в списке публикаций отсутствуют заявки на изобретение, хотя некоторые результаты вполне могли бы быть оформлены соответствующим образом. Оценивал ли автор степень вымывания красителя с полиамидного текстильного материала, который он предполагает использовать в качестве хемосорбционного фильтра.

В отзыве кандидата химических наук Лавровой О.М., доцента кафедры «Органической химии им. А.Е. Арбузова» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» в качестве замечания отмечено, что в рамках автореферата автор упоминает об исследовании использования синтезированных азосоединений для коллорирования текстильных материалов, и исследование устойчивости окраски. Так как в автореферате указывается, возможность заменить импортные продукты аналогичного назначения, то было бы полезно как в теоретическом,

таки в прикладных аспектах провести сравнительный анализ с имеющимися на рынке красителями, и отразить результаты в сравнительной таблице, что повысило бы наглядность.

В отзыве доктора химических наук профессора Орлова В.Ю., профессора Института фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова» в качестве замечания отмечено, что не вполне понятна цель представление наличия корреляции данных по острой токсичности полифункциональных азобензолов, полученных с использованием компьютерного прогноза с данными реальных экспериментов в условиях *in vitro*. Это связано с проверкой компьютерной модели, сомнением в ее корректности?

В отзыве кандидата химических наук Щуровой И.А., старшего научного сотрудника лаборатории химии азотсодержащих соединений ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН» в качестве замечания отмечено, что введенная система обозначения номеров соединений кажется запутанной и сложной для восприятия. При этом в схеме 1 на стр. 9 указаны не все соединения, входящие в таблицу под схемой и упомянутые в тексте. Насколько удобен предложенный подход к синтезу и выделению азосоединений при масштабировании процесса? Планируется ли патентование полученных результатов?

Отзыв Котова В.И., президента ассоциации разработчиков, изготовителей и поставщиков СИЗ, положительный и замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается следующими причинами: Перевалов В.П. является специалистом в области химии и технологии тонкого органического синтеза и химии органических красителей, имеет публикации близкие к теме данной диссертации; Галанин Н.Е. является специалистом в области химии и технологии органических красителей, имеет публикации близкие к теме данной диссертации; ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», известное научно-образовательное учреждение в области химии и технологии получения малотоннажных органических продуктов, реактивов и реагентов, что подтверждено значительным количеством научных публикаций по научной специальности рассматриваемой работы и позволяет определить научную и практическую значимость представленной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны эффективные методы синтеза неописанных ранее моноазопроизводных 2,6-дигидроксинитробензола и 2,6-дигидрокситолуола, а также бисазопроизводных 2,4,6-тригидроксинитробензола;

предложены подходы к целенаправленному дизайну и синтезу оригинальных *push-pull* азохромофоров с комплексом практически важных свойств на основе малоизученных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов.

доказано, что реакция азосочетания 2,4,6-тригидроксинитробензола с различными по электрофильности солями арилдиазония эффективно протекает с преимущественным образованием бисазосоединений и уменьшение количества гидроксигрупп в молекуле полифенола снижает его реакционную способность в

отношении солей арилдиазония, приводя к получению только моноазопродукта; доказано, 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; доказано, что ярко выраженными галохромными и сольватохромными свойствами обладают только моно- и бисазосоединения, полученные на основе изучаемых фенолов и нитроаминофенолов в качестве диазосоставляющих; доказано, что наибольший вклад в сольватохромизм вносят диполярность/поляризуемость (π^* , SP), протоноакцепторная способность растворителя к образованию водородных связей с азосоединениями (β) и кислотность растворителя (SA); доказано, что ряд синтезированных азосоединений, содержащих в молекуле определенно расположенные комплексообразующие группы, являются селективными хемосенсорами по отношению к катионам Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

введен в экспериментальную практику метод токсикологического тестирования водорастворимых полифункциональных азобензолов с помощью прибора экологического контроля «Биотокс-10М» с использованием в качестве тест-объектов препаратов лиофилизированных люминесцентных бактерий серии «Эколум».

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано влияние строения малоизученных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов на региоспецифичность реакции азосочетания с различными по строению солями арилдиазония.

применительно к проблематике диссертации эффективно **использованы** существующие традиционные экспериментальные методы органической химии, комплекс современных физико-химических методов анализа структуры и состава органических соединений;

изложены экспериментальные результаты синтеза моно- и бисазосоединений на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов, которые могут быть использованы при решении различных задач химии синтетических красителей, связанных с синтезом структурных аналогов, обладающих широким спектром практически важных свойств.

раскрыты ранее неизученные синтетические возможности ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов в конструировании новых *push-pull* азохромофоров с комплексом практически важных свойств;

изучена реакционная способность 2,4,6-тригидроксинитробензола, 2,6-дигидроксинитробензола и 2,6-дигидрокситолуола – структурных аналогов ранее изученного 2,4,6-тригидрокситолуола в реакции азосочетания с рядом различных по строению солей арилдиазония; изучено галохромное поведение синтезированных азосоединений в растворе и на текстильном и полимерно-плёночном субстрате; количественно описаны неспецифические (диполярность/поляризуемость) и специфические (водородные связи) взаимодействия растворителя с синтезированными азосоединениями с

использованием многопараметрической линейной регрессии, включающей зависимость частоты максимума полосы поглощения азокрасителя (ν_{\max}) от сольватохромных параметров растворителя Камлета-Тафта (π^* , β и α) и Каталана (SA, SB, SP, SdP); методом спектрофотометрического титрования в растворах изучены закономерности комплексообразования в ряду структурноподобных азосоединений 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, сочетающая в себе, прогнозирование значений острой токсичности *in silico* с использованием программного обеспечения GUSAR (Acute rat toxicity prediction) и экспериментальных методов *in vitro*.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны препаративные методики синтеза моно- и бисазосоединений на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов;

определена перспективность использования синтезированных соединений в качестве: галохромных красителей для получения текстильных и полимерно-пленочных рН-чувствительных индикаторных элементов в средствах индивидуальной защиты человека, позволяющих за короткий промежуток времени эффективно обнаруживать в помещениях рабочей зоны пары кислот и оснований невооруженным глазом; в качестве перспективных зондов для определения параметров сольватирующей среды растворителя; в качестве селективных хемосенсоров для обнаружения катионов Ni^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} в объектах экологического мониторинга, а также для получения волокнистых поликапроамидных хемосорбционных фильтрующих материалов.

создана общая стратегия направленной модификации ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов, обеспечивающая возможность получения различных полифункциональных азосоединений и позволяющая рассматривать ди- и тригидроксинитро(метил)бензолы как перспективные реагенты малотоннажной химии для возрождения производства синтетических красителей в РФ, в том числе продуктов, способных заместить на рынке химических реактивов ряд непроизводящихся в настоящее время в РФ импортных аналогов.

представлены детальные методики синтеза и спектральные данные (HRMS, ЯМР¹H и UV-VIS спектры) неописанных ранее 36 моно- и бисазопроизводных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов, а также для ряда из них данные по галохромным, сольватохромным и комплексообразующим свойствам.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования и физико-химических методов анализа, таких как молекулярная спектроскопия (UV-VIS, ЯМР¹H), масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). Воспроизводимость результатов исследования подтверждается большим количеством проведенных опытов;

теория построена на фундаментальных основах и подходах теоретической и синтетической органической химии и согласуется с данными экспериментов, опубликованных в ведущих научных журналах по теме диссертации;

идея базируется на совокупном анализе результатов и обобщений передового опыта отечественных и иностранных исследователей в области химии азосоединений и их свойств;

установлено, что выполненное исследование является оригинальным и вносит существенный вклад в развитие комплекса исследований, направленных на раскрытие 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.

использованы современные физико-химические методы анализа, современные базы данных и системы сбора и обработки научно-технической информации, такие как *Web of Science, Pubmed, ScienceDirect, SciFinder* и *Reaxys*, международные базы патентов ЕРО и USPTO, квантово-химические расчеты с использованием современных пакетов программ, а также современные компьютерные программы предсказания биологической активности и токсичности;

достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;

выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о протекании реакции азосочетания в ряду многоатомных фенолов и их функциональных производных, а также о галохромных, сольватохромных и комплексообразующих свойствах полифункциональных азосоединений.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах написания диссертационной работы, анализе литературных источников по теме работы, участии в постановке цели и основных задач проведенного исследования, разработке путей синтеза и непосредственно получении целевых соединений, установлении и подтверждении структуры синтезированных соединений, участии в написании научных публикаций, а также формулировке основных положений и выводов диссертации.

Диссертационный совет рекомендует использовать полученные в диссертационной работе Мелешенковой В.В. результаты при разработке методов синтеза полифункциональных азосоединений с комплексом практически важных свойств в образовательных и научно-исследовательских организациях РФ: 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».

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. 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-свойства».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи, заключающейся в разработке эффективных методов синтеза новых *push-pull* азохромофоров на базе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов, обладающих галохромными, сольватохромными и хелатирующими свойствами, и имеющей важное значение для теории и практики получения *push-pull* азохромофоров со специальными свойствами.

По актуальности, новизне, содержанию, объёму, научной и практической ценности полученных результатов диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., с изменениями и дополнениями).

На заседании «23» ноября 2023 года, протокол № 13, диссертационный совет принял решение присудить Мелешенковой Валентине Владимировне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **16** человек, из них **7** докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **20** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – **16** против присуждения учёной степени – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ
ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.368.01
доктор химических наук, профессор



Кобраков К.И.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.368.01
доктор технических наук, доцент

Редина Л.В.

23 ноября 2023 г.