

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация Шариповой Сирины Музагидановны «Нелинейно-оптические хромофоры с 3,7-дивинилхиноксалиновыми сопряженными фрагментами: синтез и свойства» выполнена в лаборатории Функциональных материалов Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН).

В период подготовки диссертации и по настоящее время С.М. Шарипова является младшим научным сотрудником лаборатории функциональных материалов ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

В 1979 году она окончила Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина по специальности «Химия».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана ФИЦ КазНЦ РАН в 2018 году.

Научный руководитель – доктор химических наук Калинин Алексей Александрович работает старшим научным сотрудником лаборатории функциональных материалов ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация С.М. Шариповой обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Органическая химия и химия биологически-активных соединений» (протокол № 2 от 30.10.2018). На заседании присутствовали 39 человек, в их числе члены диссертационного совета Д 022.004.02 : г.н.с., д.х.н., профессор Бурилов А.Р.; г.н.с., д.х.н. Балакина М.Ю.;

г.н.с., д.х.н., профессор Катаев В.Е.; г.н.с., д.х.н. Латыпов Ш.К.; г.н.с., д.х.н., доцент Семенов В.Э.; в.н.с., д.х.н., доцент Соловьева С.Е.; зам. руководителя по научн. работе, д.х.н. Хаматгалимов А.Р.; г.н.с., д.х.н., профессор РАН Яхваров Д.Г.; г.н.с., д.х.н., доцент Мустафина А.Р.; г.н.с., д.х.н., профессор Литвинов И.А.; г.н.с., д.х.н., профессор Пудовик М.А.; в.н.с., д.х.н., доцент Бредихина З.А.; в.н.с., д.х.н., профессор Кацюба С.А.; с.н.с., д.х.н. Газизов А.С.; с.н.с., д.х.н. Калинин А.А., а также сотрудники.

При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

Семенов В.Э.: Для НЛО соединений нужны 2 параметра β и НЛО коэффициенты. Что означают эти параметры? Для чего они нужны? β – Физический смысл?

Мустафина А.Р.: Вывод №3. Почему важен гипсохромный сдвиг? Почему сравниваются именно эти литературные аналоги? Может вывод №3 следует разделить на две части?

Бредихина З.А.: Как готовится материал гость-хозяин? Связаны ли они слабыми взаимодействиями?

Катаев В.Е.: Почему донор в 7 положении хиноксалина эффективнее, чем в положении 6?

Бурилов А.Р.: Какова основная задача исследования? Что получили в итоге? Есть ли промышленные образцы?

Семенов В.Э.: Почему до сих пор существуют единичные примеры с π -дефицитными π -мостиками?

Катаев В.Е.: Как разделяли изомеры 8 и 9?

Бурилов А.Р.: Реакция получения и выделения соли? Как очищали, какая колонка и элюент?

Бредихина З.А.: Есть ли рентгено-структурный анализ соединений? Приведите примеры.

Семенов В.Э.: Вывод №3. Насколько он важен? Это уникальное явление? На поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил д.х.н., профессор А. Р. Бурилов

Диссертационная работа Шариповой С.М. соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия. Работа выполнена в актуальной области исследования и посвящена разработке методов синтеза, исследованию оптических свойств и термической стабильности хромофоров с хиноксалиновым фрагментом в составе сопряженного π -мостика, соединяющим диалкиланилиновые донорные и сильные акцепторные фрагменты, среди которых диссертантом были использованы дициановинильный, дигидротрицианофуранильный и кватернизированные гетероциклические. Диссертантом разработан метод синтеза нового класса D- π -A хромофоров, соединения которого потенциально применимы при создании нелинейно-оптических материалов. Диссертантом было получено 40 новых соединений, среди которых 17 хромофоров нового класса. Интересным

моментом является получение изомерных хромофорных структур и сравнение их свойств, а также то, что в состав π -мостика НЛО хромофоров впервые введена π -дефицитная гетероциклическая система. Достоверность синтетических результатов подтверждается использованием большого набора спектральных методов: ЯМР-, УФ-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, РСА.

Исследования свойств хромофоров тесно связаны с их потенциальным применением. Были изучены фотофизические свойства. Была изучена их термическая стабильность. В ходе работы получены соединения с хорошими характеристиками: значительным сольватохромным эффектом (до 60 нм), высокой термической стабильностью (свыше 200 °С), высокой фотостабильностью.

Некоторые хромофоры были отданы на исследования экспериментальной НЛО активности в составе композиционных материалов методом Генерации второй гармоники. Были получены хорошие значения (НЛО коэффициент свыше 100 пм/В) для двух образцов на основе хиноксалиновых хромофоров с дигидротрицианофуранильным акцепторным фрагментом.

Диссертационная работа изложена стандартно (на 134 страницах машинописного текста, включает 31 рисунок, 36 схем, 7 таблиц, 9 приложений) и состоит из введения, литературного обзора (первая глава), обсуждения собственных результатов (вторая глава), экспериментальной части (третья глава), заключения, списка литературы с библиографическими ссылками (123 наименований) на отечественные и зарубежные работы. Первая глава посвящена обзору литературы по синтезу и НЛО свойствам хромофоров в составе композиционных материалов. Вторая глава содержит данные по разработке методов синтеза новых нелинейно-оптических хромофоров с дивинилхиноксалиновыми сопряженными фрагментами, и исследованию нелинейно-оптических и оптических свойств. Третья глава – экспериментальная часть, в которой приводятся методики проведенных экспериментов и данные физико-химических характеристик полученных соединений.

Диссертационная работа оформлена хорошо, однако имеются некоторые замечания: уточнить название организации на титульном листе; переформулировать цель работы, убрать положение о растворимости в задачах; перефразировать положения, выносимые на защиту; стр. 25 схема 12 - правильно представить трифенилфосфин гидробромид; стр. 30 - схема 1.18 исправить на триэтилфосфит в тексте; стр. 41,51 – отсутствуют ссылки на рисунки, схемы в тексте; убрать нумерацию перед заключением; заключение свести к 4 пунктам, пункт 5 – убрать, переделать 1 пункт, убрать методику и количество соединений; расширить 2 пункт (детализировать хромофоры), требует редакции 3 пункт; список литературы привести к единому госту (наблюдается текстовый вавилон); общее замечание по нумерации схем и рисунков: привести к требуемому гостом виду – первая цифра – соответствует главе 1 -1, главе 2 -2, далее после точки идет сквозная нумерация для каждой главы отдельно. Высказанные замечания не

снижают высокую оценку проделанной работы, не затрагивают ее научную составляющую.

Материалы диссертации представлялись в качестве устных, стендовых сообщений и обсуждались на всероссийских и международных конференциях в г. Санкт-Петербург, г. Йошкар-Ола, г. Иркутск, также на итоговых конференциях ИОФХ им. А.Е. Арбузова (Казань, 2016-2018 гг.). По материалам диссертации опубликовано 7 статей в журналах *Dyes and Pigments* (IF 3.77, 3 статьи), *J. Photochem. and Photobiol. A* (IF 2.89, 1 статья принята к печати), ХГС (IF 1.20, 2 статьи), Бутлеровские сообщения (1 статья). Статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенные в международные системы цитирования Scopus, Chemical Abstracts и Web of Science.

Считаю, что данная диссертационная работа по актуальности, новизне, теоретической, практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия и может быть рекомендована для официальной защиты по этой специальности.

С поддержкой работы выступили: г.н.с., д.х.н., доцент Семенов В.Э.; г.н.с., д.х.н., профессор Катаев В.Е. и г.н.с., д.х.н., профессор Пудовик М.А. В их выступлениях было отмечено, что диссертационная работа имеет законченный вид, актуальна и соответствует основным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а именно: обладает научной новизной, достоверностью результатов и научной значимостью.

По итогам обсуждения принято следующее Заключение.

Работа актуальна. Дизайн и систематическое исследование свойств новых D-π-A (push-pull) хромофоров остается актуальной задачей при создании нелинейно-оптических (НЛО) материалов, несмотря на значительные достижения, достигнутые в последние два десятилетия. Это связано с тем, что наряду с высокой НЛО активностью отдельной молекулы хромофора, которую необходимо еще и эффективно трансформировать в высокую НЛО активность материала в целом, важны и другие характеристики, в их числе долговременная стабильность НЛО эффекта, высокая термическая и фотохимическая стабильность хромофоров, а также оптическая прозрачность материала. Последней способствует гипсохромный сдвиг максимума поглощения хромофоров, однако обратной стороной этого, как правило, является снижение его НЛО отклика на молекулярном уровне. Введение гетероциклических фрагментов в состав π-мостика хромофоров часто приводит к увеличению термической и фотохимической стабильности при сохранении высоких значений первой гиперполяризуемости – НЛО характеристики отдельной молекулы. До недавнего времени в π-мостики хромофоров вводились различные пятичленные гетероциклические системы (тиофен, битиофен, пиррол, тиазол). Новой тенденцией является включение конденсированной гетероциклической системы, как правило, содержащей тиофеновое кольцо. Наряду с получением новых знаний о НЛО свойствах таких соединений, это направление позволяет

синтезировать хромофоры как с высокими значениями первой гиперполяризуемости, так и с максимумом поглощения, смещенным в синюю область УФ спектра, обеспечивая тем самым высокую оптическую прозрачность материала.

Все указанные выше гетероциклические системы в составе π -мостика хромофоров представляют собой π -избыточные системы (за исключением тиазола), выступающие в роли вспомогательного донора электронной плотности, в то время как исследования хромофоров с π -дефицитными гетероциклическими системами в π -мостике только начинаются. В лаборатории Функциональных материалов ИОФХ им. А.Е. Арбузова было теоретически предсказано, что хромофоры с 3,7-дивинилхиноксалин-2-оновым π -мостиком и сильными донорными и акцепторными фрагментами показывают хорошие НЛО характеристики (Comput. Theor. Chem., 2015, 1074, 91). Работа Шариповой С.М. посвящена разработке метода синтеза представителей нового класса НЛО соединений - хромофоров с (ди)винилхиноксалиновым, включая (ди)винилхиноксалин-2-оновый) π -мостиком, изучению их оптических свойств и термической стабильности.

Работа обладает научной новизной и имеет практическую значимость.

Разработан метод синтеза нового класса нелинейно-оптических хромофоров с (ди)винилхиноксалиновым сопряженным π -мостиком, соединяющим диалкиланилиновые донорные (с различным их региоположением к гетероциклу мостика) и разнообразные (дициановинильный, трицианофурановый, кватернизированные гетарильные) сильные акцепторные фрагменты; в состав π -мостика НЛО хромофоров впервые введена π -дефицитная гетероциклическая система.

Показано, что полученные хромофоры обладают значительным сольватохромным эффектом, гипсохромным сдвигом максимума поглощения по сравнению с хромофорами с другими дивинилгетарильными π -мостиками (где гетарил = тиофен, *N*-бензилпиррол) и высокой термической стабильностью.

Впервые установлено, что хромофоры с дибутиланилиновым донорным и сильными акцепторными фрагментами, соединенными 7-винил- и 3,7-дивинилхиноксалиновыми, 7-винил- и 3,7-дивинилхиноксалин-2-оновыми π -электронными мостиками в составе композиционных материалов на основе ПММА (полиметилметакрилата) демонстрируют высокое значение НЛО коэффициента вплоть до 111 пм/В.

Практическая значимость данной работы заключается

в разработке эффективного метода синтеза нового класса нелинейно-оптических хромофоров с диалкиланилиновым донорным, сильными акцепторными фрагментами и (ди)винилхиноксалиновыми сопряженными π -мостиками;

в получении 40 новых соединений, среди которых 17 хромофоров этого класса, в том числе с 6-ом и 7-ом региоположением донор-винильной единицы по отношению к хиноксалиновому или хиноксалиновому фрагменту π -мостика, с

разнообразными (дициановинильным, трицианофурановым, кватернизированными гетарильными) акцепторными фрагментами;

в получении ряда хромофоров с набором хороших значений полезных для изготовления НЛО материалов характеристик (значительным сольватохромизмом, гипсохромным сдвигом максимума поглощения, термической стабильности, фотохимической стабильности, растворимости). Указанные хромофоры проявляют в составе композиционных материалов на основе ПММА (20-25% вес.содержанием) высокое значение НЛО коэффициента вплоть до 111 пм/В, что делает их перспективными объектами последующей модификации для создания хромофор-содержащих органических материалов, обладающих высокой НЛО (и электрооптической) активностью.

Ценность научной работы заключается в разработке метода синтеза хромофоров - представителей нового класса нелинейно - оптических соединений, содержащих (ди)винилхиноксалиновый сопряженный π -электронный мостик, соединяющий сильные донорные и акцепторные фрагменты; получению на основе этого метода 17 хромофоров данного класса и достижению высоких значений НЛО коэффициентов композиционных материалов на основе этих хромофоров.

Результаты работы обоснованы и достоверны. Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается использованием большого набора спектральных методов: спектроскопии ЯМР, УФ-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, РСА.

Результаты и выводы работы представляются **обоснованными и значимыми**, достоверность результатов подтверждается также их публикациями в российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях.

Личное участие автора. Автор диссертации принимала участие в разработке плана исследований и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Соискателем проведен анализ литературы, выполнена синтетическая часть работы, осуществлены анализ и обработка результатов спектральных исследований, сформулированы выводы и основные положения, выносимые на защиту.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1. Kalinin, A.A. Large nonlinear optical activity of chromophores with divinylquinoxaline conjugated π -bridge Kalinin A.A., Sharipova S.M., Burganov T.I., Levitskaya A.I., Fominykh O.D., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Khamatgalimov A.R., Katsyuba S.A., Balakina M.Yu. // J. Photochem. Photobiol., A : - 2019 – V.370. – P.58 – 66, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.10.034.
- 2. Kalinin, A.A. High thermally stable D– π –A chromophores with quinoxaline moieties in the conjugated bridge: Synthesis, DFT calculations and physical properties / Kalinin A.A., Sharipova S.M., Burganov T.I., Levitskaya A.I., Dudkina Y.B., Khamatgalimov A.R., Katsyuba S.A., Budnikova Y.H., Balakina M.Yu. // Dyes Pigm. - 2018. - V.156. - P.175-184.

- 3. Fominykh, O.D. Composite materials containing chromophores with 3,7-(di)vinylquinoxalinone π -electron bridge doped into PMMA: Atomistic modeling and measurements of quadratic nonlinear optical activity / Fominykh O.D., Kalinin A.A., Sharipova S.M., Sharipova A.V., Burganov T. I., Smirnov M. A., Vakhonina T. A., Levitskaya A.I., Kadyrova A. A., Ivanova N. V., Khamatgalimov A. R., Nizameev I.R., Katsyuba S.A., Balakina M.Yu. // *Dyes Pigm.* – 2018. – V.158. – P.131–141.
- 4. Kalinin, A.A. Push-pull isomeric chromophores with vinyl- and divinylquinoxaline-2-one units as π -electron bridge: Synthesis, photophysical, thermal and electro-chemical properties / Kalinin A.A., Sharipova S.M., Burganov T.I., Dudkina Yu.B., Khamatgalimov A.R., Katsyuba S.A., Budnikova Yu.H., Balakina M.Yu. // *Dyes Pigm.* – 2017. – V.146. – P.82-91.
- 5. Шарипова, С.М. Синтез изомерных (*E*)-(*N*-диметиламинофенил)винилхиноксалинов – предшественников нового класса нелинейно-оптических хромофоров / Шарипова С.М., Гильмутдинова А.А., Криволапов Д.Б., Хисаметдинова З.Р., Катаева О.Н., Калинин А.А. // *Химия Гетероцикл. Соединений* – 2017. – Т.53. - №5. – С.504-510.
- 6. Шарипова, С.М. 2-(Дициано)метил-4-метил-3-циано-2,5-дигидрофураны в синтезе перспективных нелинейно-оптических хромофоров / Шарипова С.М., Калинин А.А. // *Химия Гетероцикл. Соединений* – 2017. – Т.53. - №1. – С.36-38.
- 7. Шарипова, С.М. Синтез 3-дициановинил- и 3-(*E*)-(2-дицианометил-3-циано-2,5-дигидрофуран-4-ил)винил-хиноксалин-2-онов / Шарипова С.М., Калинин А.А. // *Бутлеровские сообщения* – 2016. – Т.46. - №4. – С.97-103.

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 4 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Шариповой Сирины Музагидановны «Нелинейно-оптические хромофоры с 3,7-дивинилхиноксалиновыми сопряженными фрагментами: синтез и свойства», соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия в пунктах: 1 «Выделение и очистка новых соединений», 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Расширенный научный семинар по направлению «Органическая химия и химия биологически-активных соединений» ИОФХ им. А.Е.Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Шариповой С.М.

полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Заключение принято на заседании расширенного научного семинара по направлению «Органическая химия и химия биологически-активных соединений» (протокол № 2 от 30.10.2018). Присутствовало: 39 чел. Итоги голосования: «за» – 39, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого совета ИОФХ им.А.Е.Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН 21.11.2018 года, протокол № 9. Присутствовали: 21 чел. Итоги голосования: «За» - 21, «Против» - нет, «Воздержавшихся» - нет.
