

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Шириняна Валерика Зармиковича на диссертационную работу Обыденнова Константина Львовича «Синтез, строение и свойства сопряженных дитиолан-, тиазол- и тиенилиденов на основе малонтиоамидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия

Актуальность работы

Диссертационная работа Обыденнова К. Л. представляет собой завершенное многоплановое научное исследование в области химии гетероциклических соединений и посвящена разработке эффективных методов синтеза сопряженных систем: дитиоланилиденов, тиазолилиденов и тиенилиденов с двойной экзоциклической связью, а также исследованию строения, химических превращений и некоторых аспектов практического применения. Химия гетероциклических соединений является одной из лидирующих и наиболее интенсивно развивающихся областей современной органической химии. *Актуальность рецензируемой работы* обусловлена уже выбором темы, поскольку разработка эффективных методов синтеза новых гетероциклических соединений и изучение их физико-химических свойств для создания на их основе новых полезных веществ различного назначения, в том числе для материальной химии, техники и медицины является важнейшей фундаментальной задачей современной органической химии.

Структура работы и основные результаты

Рецензируемая диссертационная работа построена традиционно. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения собственных результатов,

экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 183 наименований и приложения. Обзор литературы, также как и сама работа, многоплановый и включает анализ современной научной литературы по применению тиоамидов в синтезе различных гетероциклических систем, включая сопряженные серосодержащие гетероциклы, их свойства и применение на практике за последние пять лет. Литературные данные тщательно систематизированы с учетом особенностей различных синтетических подходов и типов получаемых структур, что дает возможность оценить новизну выполненной диссертантом работы. Кроме того, отдельная глава посвящена анализу научной литературы по физико-химическим и биологическим свойствам сопряженных серосодержащих гетероциклов, а также их применению в молекулярной электронике в качестве молекулярных переключателей и красителей для солнечных батарей. Хорошее знание научной литературы позволили диссертанту не только определить цель работы, но и четко сформулировать задачи диссертационной работы.

В работе была поставлена цель разработки методов синтеза на основе малонтиоамидов гетероциклических сопряженных систем: дитиоланилиденов, тиазолилиденов и тиенилиденов с двойной экзоциклической связью и изучение их полезных свойств. Формально исследования, проведенные в работе, можно разделить на две части: первая из них касается разработки методов получения различных гетероциклических систем на основе тиоамидов и синтез целевых соединений. Второй раздел диссертации включает физико-химические и биологические исследования полученных веществ для определения области их применения. Автор успешно решил поставленные в работе задачи. Основные результаты исследования изложены в главе 2 и содержат необходимые для диссертационной работы элементы **научной новизны и практической значимости.**

Научной новизной рецензируемой диссертационной работы является разработка методов синтеза широкого ряда различных гетероциклических систем, содержащих дитиолан-, тиазол- и тиенилилиденовые фрагменты, соединенные двойной связью, и синтезирован широкий спектр ранее неописанных гетероциклических соединений. Разработаны препаративные методы синтеза производных 2,5-диметилиден-1,3-тиазолидин-4-она и 2-метилендиэтилен-3(2H)-она с экзоциклическими двойными связями в качестве хромофоров различного назначения.

Весьма интересные результаты были получены при изучении реакции тиоамидов с производными ацетилендикарбоновой кислоты. Было найдено, что в зависимости от заместителей в тиоамидном фрагменте и условий реакции возможно образование либо тиазольного кольца, либо производных тиофена. Установлено, что кислотный катализ меняет направление реакции малонтиоамидов с ацетилендикарбоксилатами и приводит к труднодоступным 2-(5-(аминозамещенным)-3-оксоэтилен-2(3H)-илиден)ацетатам. Определены факторы, способствующие образованию тиенильного кольца, найдено, что алифатические заместители в малонтиоамидах приводят к образованию тиенильных производных с выходами 40–65 %, а в случае ароматических заместителей наблюдается образование трудноразделимой смеси, и только для фенильного соединения удалось выделить целевой продукт с весьма низким выходом, всего 5 %. Таким образом, показано, что N,N'-дизамещенные малондитиоамиды взаимодействуют с ДМАД в присутствии кислот с образованием производных 2-метилендиэтилен-3(2H)-она, выход которых зависит от природы заместителя, в то время как состав продуктов гетероциклизации циантиоацетамидов с ДМАД определяется как средой проведения реакции, так и способностью заместителя при атоме азота препятствовать атаке, приводящей к образованию тиазолидинового кольца.

Практическая значимость данной диссертационной работы заключается в синтезе ранее труднодоступных серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений, в

том числе различных производных 2,5-диметилиден-1,3-тиазолидин-4-она и 2-метилидентиен-3(2H)-она с экзоциклическими двойными связями, представляющие интерес для молекулярной электроники в качестве хромофоров. Важную практическую ценность имеет также комплексное исследование, включая методы циклической вольтамперометрии, УФ-спектроскопии и квантово-химических расчётов в определении перспективности использования полученных соединений в качестве элементов фотоэлектроники. Определены их окислительно-восстановительные потенциалы, показано наличие необратимых окислительно-восстановительных процессов в интервале потенциалов $-2,5 \div 2,5$ В. Найдено, что производные метил (5Z)-{2-[2,4,5-триоксопирролидин-3-илиден]-4-оксо-1,3-тиазолидин-5-илиден}ацетата являются перспективными хромофорами в качестве элементов для ячеек Гретцеля для обеспечения электронной инжекции от молекулы красителя в зону проводимости полупроводника.

Научная новизна и значимость полученных результатов также подтверждается их публикациями в ведущих отечественных и международных журналах, а также докладов на различных международных и Всероссийских научных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Диссертационная работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. В экспериментальной части приведены исчерпывающие данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку для идентификации новых соединений диссертант грамотно применил комплекс физико-химических методов - спектроскопию ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрию, а также данные элементного анализа для доказательства строения полученных соединений. Структуры некоторых целевых соединений были подтверждены с помощью РСА. Автор применял современные физико-химические методы для определения области применения

полученных соединений. В частности были изучены оптические и электрохимические свойства, а также биологическая активность для некоторых синтезированных соединений.

Работа выполнена достаточно тщательно и ответственно, принципиальных недостатков в ней не обнаружено. Приводимые ниже замечания носят в значительной степени формальный характер.

Замечания:

1. Непонятно, почему окисление красной кровяной солью N,N'-диарилмалондитиоамидов, содержащих бензилиденовый фрагмент, было проведено только на одном примере (Схема 78, стр. 53), хотя можно было использовать различные альдегиды и исследовать границы применимости реакции.

2. Второе замечание касается изомеризация соединения **12a** (Схемы 83 и 84, стр. 59). Доказательства, приведенные в диссертационной работе, не достаточны, чтобы говорить об именно такой изомеризации. Для однозначного доказательства структуры **12a-E** необходимы как минимум двумерные ЯМР-исследования, в том числе NOESY-эксперимент, либо PCA. Объяснения механизма данного превращения (Схема 83, стр. 59) с участием морфолина также кажется маловероятным.

3. В диссертации далеко не в полной мере раскрыты синтетические возможности изучаемых реакций для получения гетероциклических систем с различными заместителями на основе малонтиоамидов.

4. В работе биологические испытания проведены для небольшого ряда синтезированных соединений, поэтому трудно сделать однозначные выводы о цитотоксичности этих конъюгатов.

5. В автореферате диссертации схемы не пронумерованы, а в диссертации перепутана нумерация схем, несколько схем имеют “двойники” (Схемы 83-86).

6. В автореферате *Заключение (Выводы)* состоит из 7 пунктов, а в диссертации представлены только шесть из них.

Сделанные замечания не затрагивают основного содержания и не снижают общей высокой оценки проделанной большой теоретической и экспериментальной работы, и является существенным и оригинальным вкладом в химию гетероциклических соединений и материальной химии.

С результатами, полученными при выполнении данной работы, следует ознакомить химиков, работающих в области гетероциклических соединений на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Южном научном центре РАН, Институте проблем химической физики РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на многочисленных российских и международных конференциях. Результаты диссертационной работы нашли отражение в 6 опубликованных статьях в отечественных и международных журналах, 4 из которых входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ. Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Заключение

Таким образом, можно констатировать, что Обыденновым К. Л. выполнено интересное и законченное исследование, связанное с синтезом и изучением физико-химических свойств, а также биологической активности широкого ряда различных

гетероциклических систем, содержащих дитиолан-, тиазол- и тиенилилиденные фрагменты, соединенных двойной связью. Основные положения диссертации обоснованы и не вызывают сомнения.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности и практической значимости полученных результатов, представленная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Обыденнов Константин Львович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент

Ширинян Валерик Зармикович,

д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории

гетероциклических соединений

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

e-mail: shir@ioc.ac.ru, тел. 8(499)1358838

10.09.2015г

Подпись В.З. Шириняна заверяю

Ученый секретарь Института органической химии

им. Н. Д. Зелинского РАН

к.х.н. И.К. Коршевец

