

О Т З Ы В

официального оппонента, члена-корреспондента РАН, доктора химических наук, профессора РАН, заведующего лабораторией исследования гомолитических реакций ФГБУН

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Терентьева Александра Олеговича

на диссертационную работу **Династии Екатерина Михайловны**

«КОМБИНАЦИЯ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА (SNH) И КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ПО СУЗУКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПИРИМИДИНОВ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа **Династии Екатерина Михайловны** выполнена в области химии, которая очень интенсивно развивается в настоящее время – реакции С-С сочетания. В работе исследовались два актуальных направления С-С сочетания - с использованием реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и процессов металлокомплексного катализа. Разработка методов окислительного кросс-сочетания (oxidative cross-coupling) без использования благородных металлов получила в последние пять лет второе рождение. Реакциями окислительного кросс-сочетания называют большое число разнообразных процессов с участием окислителей, включающих межмолекулярное формирование новых связей между исходными молекулами. Такие реакции, например, включают окисление нескольких С-Н связей, отщепление от исходных молекул не только атомов водорода, но и других фрагментов, присоединение по кратным С-С связям и т.д. Развиваемое в работе двухстадийное окислительное кросс-сочетание, протекающее по механизму присоединения-окисления, позволяет осуществить образование новой С-С связи с высокой атомной эффективностью и не требует дополнительных синтетических стадий введения в молекулы

функциональных групп, необходимых в других вариантах кросс-сочетания (-Hal, -OTf, -BR₂, -SnR₃, -SiR₃, -ZnHal, -MgHal). Осуществление окислительного сочетания без участия дополнительных функциональных групп представляет сложную задачу из-за различных особенностей в химических свойствах C-реагентов и в настоящей работе с участием пиримидинов, тиофенов и пирролов решено за счет кислотно-катализируемого присоединения, а затем окисления.

Сочетание классической реакции Сузуки с окислительным сочетанием позволило получить 1,2-диарилзамещенные пиримидины, для которых предложена интересная окислительная фотоциклизация в растворе толуола с добавлением одного эквивалента элементного йода и избытка пропиленоксида, связывающего образующийся в ходе реакций йодистый водород.

Важно отметить в диссертации работы по созданию органических светосенсибилизирующих (dye-sensitized solar cells, DSSC) красителей для солнечных батарей. Автором проведён целенаправленный синтез новых органических красителей, в которых пиримидиновый фрагмент выступает одновременно в качестве акцептора и «якорной» группы с тиенильным и/или фениленовым π -линкерами и фрагментами трифениламина или карбазола в качестве донорной части, выступающей в роли «антенны». Получение новых соединений осуществлено посредством реализации предложенной стратегии: последовательной функционализации пиримидинового кольца в S_{NH}-реакциях и кросс-сочетании по Сузуки. 4-(Гет)арилзамещённые пиримидины, содержащие флуорофорные группы, могут быть использованы в качестве материалов для органической электроники, в частности, как красители-сенсибилизаторы для солнечных батарей.

В рамках работы по поиску новых противотуберкулезных соединений в «Уральском научно-исследовательском институте

фтизиопульмонологии» осуществлена первичная оценка туберкулостатической активности *in vitro* полученных соединений в отношении следующих штаммов микобактерий: *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv и резистентного к Рифампицину и Изониазиду штамму *Mycobacterium tuberculosis*, имеющему генотип Beijing с комбинацией мутаций Ser 531 – Leu 315 и Ser-Thr в *rpoB* и *katG* генах, а также *Mycobacterium avium* и *Mycobacterium terrae*. Исследовано 43 новых соединения, среди которых выявлены 7, обладающих высокой туберкулостатической активностью (МИК 0.35-1.5 мкг/мл).

Проведенные работы по созданию органических светосенсибилизирующих (dye-sensitized solar cells, DSSC) красителей и противотуберкулезных препаратов определяют высокую практическую значимость диссертационного исследования.

В целом, в работе проведены многогранные исследования по синтезу, катализу, комплексообразованию, изучению фотофизических и электрохимических свойств, что говорит о высокой квалификации автора в области химических наук.

По существу, к работе сложно сделать замечания, скорее, в качестве пожелания было бы интересно видеть исследования по использованию других окислителей для проведения второй стадии окисления или для получения тетрациклических соединений, построенных вокруг бензольного цикла. Автору стоило попробовать методы прямого окислительного сочетания пиримидинов с пирролом и тиофеном, минуя стадию присоединения.

Результаты диссертационной работы Династии Е.М. опубликованы в ведущих зарубежных журналах, с качественным международным рецензированием, что однозначно определяет её высокий – мировой – уровень и достоверность полученных результатов и выводов.

Диссертационное исследование Династии Е.М. удовлетворяет всем требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Его автор, Династия Екатерина Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

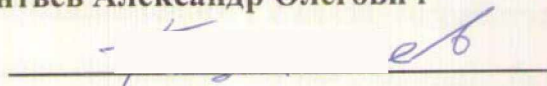
Официальный оппонент:

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук
(02.00.03 – органическая химия),

профессор РАН, заведующий лабораторией
исследования гомолитических реакций ФГБУН

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Терентьев Александр Олегович



Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-29-44; e-mail: terentev@ioc.ac.ru

Подпись Терентьева Александра Олеговича
удостоверяю ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец