

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Тресцовой Марии Александровны

“Окислительная фотокаталитическая нуклеофильная
С-Н функционализация азинов”,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Гетероциклические соединения играют огромную роль в современной органической химии. Кроме того, азотсодержащие гетероциклы часто встречаются среди лекарственных препаратов. Поэтому изучение методов получения и модификации гетероциклических структур является важной задачей. Также очень востребованы методы, позволяющие проводить сочетание двух гетероциклических фрагментов, проводимые без участия палладиевых катализаторов. Поэтому диссертационная работа М.А. Тресцовой, направленная на решение именно этой задачи, является актуальной. Использование света для промотирования органических реакций и, в особенности, проведение фотокаталитических процессов, стало чрезвычайно популярным в последние десять лет, и данная работа несомненно соответствует этому мировому тренду.

Научная новизна работы заключается в разработке методов проведения реакций окислительной нуклеофильной С-Н функционализации при воздействии ультрафиолетового или видимого света с использованием гетерогенных катализаторов на основе диоксида титана.

Диссертационная работа М.А. Тресцовой состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Ее объем составляет 110 страниц машинописного текста, список литературы содержит 117 ссылок.

В литературном обзоре приведены подробные данные по использованию окислителей в реакциях нуклеофильного ароматического замещения водорода и родственных превращениях.

Ключевым аспектом работы является сочетание двух азотсодержащих гетероциклических компонентов, один из которых выступает в качестве электрофила, а другой – в качестве нуклеофила. При их взаимодействии образуется σ -аддукт, который окисляется с образованием конечного продукта. Стехиометрическим окислителем в этих процессах является кислород воздуха – один, из самых доступных и «зеленых» окислителей, а сам процесс окисления промотируется диоксидом титана (или композитами на его основе), который активируется за счет облучения ультрафиолетовым (или видимым) светом.

Электрофильной компонентой в этом процессе могут быть самые разнообразные азиновые структуры (моно-, ди- и триазины, бензоаннелированные производные), а также их протонированные формы и соответствующие четвертичные соли.

В работе были проведены исследования, направленные на прояснение механизма реакции. Акцент был сделан на использовании метода ЭПР, с помощью которого было доказано промежуточное образование ряда радикальных частиц. В частности, наличие радикальных частиц было подтверждено при введении в реакцию 1-гидрокси-4-изобутиламидо-2,2,6,6-тетраметил-пиперидина, может образовывать стабильные нитроксильный радикал за счет отрыва атома водорода. Перехват супероксидного анион-радикала был осуществлен при использовании 5,5-диметилпирролин-N-оксида в качестве спиновой ловушки.

После разработки удобного метода для C-N активации эта реакция была успешно использована для модификации структуры бор-дипиррометановых красителей (BODIPY). Благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам, эти соединения находят широкое применение. В то время как эти вещества обычно получают многостадийным синтезом, предлагаемая автором методика позволяет получать самые разнообразные красители посредством введения дополнительных гетероароматических заместителей в уже готовый дипирролил-метановый каркас. Введение дифторборного фрагмента проводилось на заключительной стадии стандартными способами. Для полученных соединений измерены фотофизические свойства, а также потенциалы окисления/восстановления методом циклической вольтамперо-

метрии. Для одного комплекса строение также установлено методом рентгеноструктурного анализа.

По работе можно сделать несколько несущественных замечаний:

1. При проведении реакций с участием композитного фотокатализатора CdS/TiO₂ использовался светофильтр, позволяющий выделять свет с длиной волны более 480 нм. Зачем использовать для этих экспериментов кварцевую посуду, когда для реакций при действии видимого света можно применять стандартное лабораторное стекло? Более того, для экспериментов с видимым светом вместо ксеноновой лампы можно использовать более легкодоступные светодиодные ленты или фонари или даже бытовые лампы. Вопрос о использовании стекла важен с точки зрения широкого использования результатов, полученных автором. Можно ли проводить реакции нуклеофильной C-N функционализации с участием диоксида титана в обычном стекле?
2. На стр. 57 говорится, что окислителем является супероксидный анион-радикал, в то время как на схеме 2.9. показано, что первичное окисление σ -аддукта происходит фотовозбужденным диоксидом титана. Кроме того, возможно ли участие гидроксильного радикала, который тоже является эффективным окислителем, и который, вероятно, может возникать в условиях реакции?

Результаты работы М.А. Тресцовой могут быть использованы в организациях, работающих в области органической химии в частности, ИОХ РАН (Москва), ИрИХ СО РАН (Иркутск), ИОХ УНЦ РАН (Уфа), МГУ (Москва), СПбГУ (Санкт-Петербург).

Работа выполнена на высоком техническом уровне с привлечением современных физико-химических методов анализа и характеристики органических веществ, а полученные результаты имеют важное значение, как для академической науки, так и для возможных практических приложений.

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованием ВАК. Материал изложен аккуратно, ясным языком и легко читается.

По результатам работы автором опубликовано три статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (в том числе, и в престижном международном журнале *Green Chem.*), и серия тезисов докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Рецензируемая диссертационная работа является законченным исследованием, и вносит вклад в развитие методологии органического синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений. По поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне работа М.А. Тресцовой безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Зав. лабораторией функциональных органических соединений ИОХ РАН

д.х.н. по специальности

02.00.03 – «Органическая химия»

Профессор РАН

Дильман Александр Давидович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, E-mail: dilman@ioc.ac.ru, Тел: +7-910-405-69-88

Подпись А. Д. Дильмана заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.

08.04.2019

И.К. Коршевец

