

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Якушева Алексея Александровича «Палладий- и медь-катализируемое аминирование в синтезе полимакроциклических соединений, содержащих структурные единицы азакраун-эфиров, порфиринов и каликс[4]аренов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Полимакроциклические соединения представляют несомненный интерес благодаря своим уникальным координационным свойствам. Каталитический синтез таких соединений обеспечивает целый ряд преимуществ, прежде всего для практической их реализации. Поэтому исследование палладий- и медь-катализируемого аминирования макроциклических соединений, содержащих структурные единицы азакраун-эфиров, порфиринов и каликс[4]аренов является актуальным.

Автором настоящей работы разработан метод Cu(I)-катализируемого аминирования *N*-(иодфенил)замещенных азакраун-эфиров диаминами и оксидиаминами, установлены закономерности протекания данного процесса, синтезированы бис(азакраун)-производные с диаминовыми линкерами.

Изучено медь-катализируемое арилирование имидазола и ряда аминокислот в среде полиэтиленгликоля в условиях микроволнового облучения.

С использованием Pd(0)-катализируемого аминирования синтезирован ряд макробициклических и макротрициклических соединений, содержащих структурные фрагменты диазакраун-эфиров и (окса)диаминовые линкеры, показана зависимость результатов макроциклизации от строения исходных *N,N'*-ди(бромфенил)диазакраун-эфиров и (окса)диаминов.

Методом палладий-катализируемого арилирования диаминокаликс[4]аренов с использованием 3,3'-дибромбифенила, 2,7-дибромнафталина, бис(бромбензил)замещенных диазакраун-эфиров, тетраазамакроциклов (циклена, циклама) получено новое семейство макробициклических и макротрициклических соединений с центральным каликсареновым структурным фрагментом. Осуществлена модификация производных каликсарена флуорофорными группами, такими как 6-аминохинолин, 1-аминопирен, 5-диметиламинонафталин-1-сульфонамид (дансил).

Медь-катализируемое аминирование успешно использовано для введения фрагментов (окса)диаминов в молекулы порфиринов при использовании *мезо*-(иодфенил)производных. Проведено сравнение с результатами, получающимися при проведении аналогичных реакций в условиях палладиевого катализа. Найдены условия получения бис- и трисмакроциклических конъюгатов порфирина с азакраун-эфирами.

Осуществлена модификация структурными фрагментами порфирина диаминокаликс[4]аренов, макроциклов на основе 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминафталина, а также макробициклов, содержащих диазакраун-эфир.

С использованием УФ и флуоресцентной спектроскопии проведено изучение возможности детектирования 18 катионов металлов для 16 новых полимакроциклических соединений, содержащих различные флуорофорные группы. Установлено, что 4 из них селективны по отношению к катионам меди за счет практически полного тушения флуоресценции, причем некоторые из них могут рассматриваться как двухканальные сенсоры на данные ионы за счет одновременного изменения ЭСП и спектров флуоресценции в присутствии Cu(II). Шесть других полимакроциклов могут служить флуоресцентными и/или колориметрическими молекулярными пробами на катионы Cu(II), Zn(II), Al(III), Pb(II), Cr(III) и Fe(II).

Работа проведена на высоком профессиональном уровне, ее результаты убедительно интерпретированы. Существенных замечаний по работе нет. Однако необходимо отметить, что к сожалению у автора нет ни одного патента на изобретения. Также при сравнении преимуществ синтезированных соединений нужно приводить конкретные флуорофоры с наилучшими характеристиками. В автореферате есть несколько опечаток на с.6 и 20.

Оценивая работу в целом, с учетом ее содержания, актуальности, научной новизны, практической значимости, выводов, списка опубликованных автором работ, можно однозначно говорить о ее соответствии требованиям пп.7-14 «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней». Считаю, что Якушев А.А. заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Зотов Ю.Л.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВолГТУ»). 400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», профессор Зотов Юрий Львович – д.х.н., 05.17.04 – «Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза». Тел. +7 (8442)248072,
e-mail: ylzotov@mail.ru

