

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Малышевой Анны Сергеевны**
«Палладий-катализируемое аминирование в синтезе энантиоселективных флуоресцентных детекторов», представленной в Диссертационный совет МГУ.014.1 (МГУ.02.01) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Одной из практически важных задач современной органической химии является создание молекулярных сенсоров для распознавания различных неорганических (как правило, ионов металлов) и органических (аминокислоты, спирты, амины и т.д.) объектов при экологическом контроле окружающей среды, медицинских исследованиях и лечении различных заболеваний, разработке и контроле технологических процессов.

Преимущество здесь, вне сомнений, отдается флуоресцентным методам в связи с их высокой чувствительностью, селективностью и простотой практической реализации. К настоящему времени наиболее разработанными и исследованными флуоресцентными детекторами являются различные производные БИНОЛа, однако поиск более эффективных детекторов продолжается. Диссертационное исследование Малышевой А.С. посвящено поиску новых энантиоселективных флуоресцентных детекторов в ряду хиральных производных 3,3'-дизамещенного бифенила, 2,7-дизамещенного нафталина и диаминного аналога БИНОЛа – БИНАМа, что делает работу безусловно **актуальной и своевременной**.

Работа состоит из двух больших разделов, в первом – синтетическом – получены различные производные 3,3'-диаминобифенила, 2,7-диаминонафталина и (S)-БИНАМа, содержащие в своем составе хиральные и флуоресцентные, а также макроциклические заместители; во втором разделе работы проведено тестирование полученных соединений (68 объектов исследования) на индивидуальных энантиомерах 8 аминоспиртов, а также на 21 катионах различных металлов.

Оба раздела диссертации впечатляют масштабом проделанной работы. Конечно, прежде всего хочется отметить ее синтетическую часть. Автором было синтезировано, выделено, очищено и всесторонне охарактеризовано более 100 соединений различной структуры, в том числе макроциклов и конъюгатов с порфиринами.

В основе синтетического подхода автора – Pd(0)- катализируемое аминирование с образованием новой C-N связи, реакция Бухвальда-Хартвига, открытая в середине 1990-х годов и интенсивно развиваемая с тех пор по настоящее время в лаборатории ЭОС Химического факультета МГУ.

Хотя данная реакция является ключевым синтетическим методом данной работы, но далеко не единственным. Автор широко использует разнообразные каталитические и некаталитические реакции для получения большого разнообразия хиральных заместителей исходных платформ с целью возможно более точной подстройки детектирующей способности целевых сенсоров.

Автором получена большая серия производных азот- и кислородсодержащих макроциклов на основе бифенила и нафталина, модифицированных экзоциклическими оптически активными азотсодержащими заместителями, к которым впоследствии были присоединены дансиламидные флуорофорные группы. Такая же схема была реализована при синтезе серии соединений на основе (S)-БИНАМа, в которую вошли и уникальные порфиринсодержащие конъюгаты. Все соединения выделены колоночной хроматографией, их структура однозначно определена комплексом современных спектральных методов.

Во втором разделе работы проведено исследование синтезированных соединений на предмет их способности выступать в качестве энантиоселективных флуоресцентных детекторов оптически активных аминоспиртов, а также хемосенсоров на катионы

металлов. Для этого исследованы УФ спектры и спектры флуоресценции полученных соединений в присутствии этих модельных аналитов. Показано, что значительная часть исследованных соединений может рассматриваться как флуоресцентные детекторы оптически активных аминспиртов, а также могут быть использованы для оценки энантиомерного избытка последних в зависимости от изменения спектров флуоресценции в присутствии разных энантиомеров.

Кроме этого, ряд синтезированных соединений может выступать в качестве флуоресцентных хемосенсоров на катионы некоторых металлов (например, Cu(II) и In(III)), причем на такое детектирование сильное влияние оказывает структура исследованных соединений. Полученные автором в этом разделе результаты несомненно подчеркивают **практическую важность** данного исследования.

В качестве пожеланий по данной работе можно отметить следующее. Несмотря на большое количество синтезированных оптически активных соединений, не приводятся ни одного угла удельного вращения для них, причем нет никаких препятствий для их измерений. Кроме этого, хорошо бы было сравнить свойства вновь синтезированных флуоресцентных детекторов с известными, максимально структурно близкими.

Отмеченные пожелания никак не влияют на общий высокий уровень работы, которая выполнена с привлечением всех современных методов исследования веществ.

Интерпретация полученных результатов, их обсуждение и оформление подтверждают высокий профессиональный уровень исследователя. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Представленные в автореферате материалы позволяют сделать вывод о том, что диссертация и автореферат отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3 – «Органическая химия» (по хим. наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно положениям №5,6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Малышева Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Кандидат химических наук по специальности 02.00.08, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного Учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Артюшин Олег Иванович

13 октября 2022 г.

Почтовый адрес: 119991 ГСП-1, Москва, 11933

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Телефон: (499) 135-92-02, факс (499) 135-50-85.

e-mail: larina@ineos.ac.ru