

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Стрельниковой Юлии Олеговны на тему:
«Rh(II)-Катализируемые реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с азиринами и азолами со слабыми связями N-O и N-N в синтезе азотсодержащих гетероциклов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.

Диссертационная работа Стрельниковой Юлии Олеговны представляет собой экспериментальное исследование, лежащее в рамках важного направления современной органической химии – разработки удобных синтетических методов получения гетероциклических соединений.

Интерес Юлии Олеговны сосредоточен на конструктивных реакциях синтеза азагетероциклов, позволяющих формировать сразу несколько новых связей в одну синтетическую операцию. Такие реакции являются весьма атом-экономными, что крайне востребовано современной органической химией. Это обуславливает **актуальность** данной работы.

Выбор **объектов исследования** представляется оправданным. Юлия Олеговна удачно воспользовалась тем, что малодоступные ранее 1-сульфонил-1,2,3-триазолы после появления в начале 21 века синтетических протоколов CuAAC превратились в удобные и легкосинтезируемые исходные соединения. Это позволило автору ввести в органический синтез несколько новых методов, основанных на использовании этих субстратов.

В **литературном обзоре** автор приводит необходимые сведения по всем аспектам работы – реакциям азиринов и азолов с металлокарбеноидами, методам синтеза используемых в работе предшественников карбеноидов (1-сульфонил-1,2,3-триазолов и родственных им 3-диазоиндолин-2-иминов) и их химическим свойствам. В **экспериментальной части** приведены все примененные методики (как синтетические, так и аналитические), корректно описаны полученные соединения, что позволит при необходимости воспроизвести полученные результаты.

Научная новизна диссертации заключается в ряде важных результатов, полученных автором в рамках исследования особенностей родийкатализируемых реакций 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с азиринами и азолами:

- Установлены закономерности, определяющие хемоселективность реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с 5-алкоксиизоксазолами;
- Показано, что 1,4-диазагекса-1,3,5-триены являются общими интермедиатами при образовании 3-аминопирролов и 1,2-дигидропиразинов в ходе каталитической реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с 5-алкоксиизоксазолами;
- Предложен механизм образования 5Н-пиразино[2,3-*b*]индолов из 3-диазоиндолин-2-иминов и 2Н-азиринов в ходе родийкатализируемой реакции;

- Методом теоретического расчета установлен и обоснован механизм образования 2,6,8-триазабицикло[3.2.1]окта-3,6-диена из пиразола и 1-сульфонил-1,2,3-триазола;
- Продемонстрирована возможность использования 1,2,4-оксадиазолов в качестве субстратов в реакции с родиевыми карбеноидами.

Эти результаты имеют **практическую значимость**, так как автором на основе изученных родийкатализируемых реакций разработано сразу несколько новых удобных одnoreакторных методов синтеза гетероциклов, включая такие, как тризамещенные пиразины, различнозамещенные 5*H*-пиразино[2,3-*b*]индолы, 5-сульфониламидоимидазолы и ранее неописанные 2,6,8-триазабицикло[3.2.1]окта-3,6-диены и 2-(2-аминовинил)имидазолы. Для разработанных методов характерны высокие препаративные выходы. Это позволяет утверждать, что полученные автором результаты будут востребованы химиками-синтетиками, работающими в области органической химии, а также биомедицинской химии и создания новых материалов, так как азагетероциклы активно используются в этих областях.

Юлия Олеговна продемонстрировала уверенное владение методами синтетического эксперимента и установления структуры продуктов синтеза, а также теоретические знания в области реакционной способности органических соединений и механизмов органических реакций. Ею проделан большой объем экспериментальной работы. Использование современных физико-химических методов анализа, подкрепленных грамотно проведенными теоретическими исследованиями, обеспечивает **достоверность полученных результатов**. Анализируя и сопоставляя данные представленного в диссертационной работе комплекса исследований, можно сделать заключение об их взаимной согласованности.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Данная работа посвящена реакциям азиринов и азолов с родиевыми карбеноидами. Поэтому литературный обзор включает в основном описание родийкатализируемых реакций. Однако в нем встречается несколько упоминаний об использовании для катализа подобных реакций комплексов других переходных металлов, прежде всего, меди и никеля. Причем из обзора неясно, чем отличается катализ разными металлами в плане условий реакции и структуры образующихся продуктов в случае одинаковых исходных соединений. Мне кажется, что следовало либо ограничиться в литобзоре только примерами реакций родиевых карбеноидов, либо добавить отдельную секцию, анализирующую и сравнивающую использование различных металлов (особенно, меди). Второй вариант мне кажется более предпочтительным, так как это позволило бы обосновать выбор катализатора. В настоящий момент обоснование выбора именно родиевых карбеноидов в работе в явном виде отсутствует.
2. В конце литературного обзора стоило привести схему, обобщающую литературные данные по реакциям азиринов и азолов с родиевыми карбеноидами. На ней можно было бы указать зависимость образующихся продуктов от структуры субстратов и условий реакций. Это очень помогло бы читателю (да и автору тоже) в анализе приведенных литературных данных и понимании места данной работы в общем направлении исследований в мире.

3. На стр. 13 автор пишет, что комплексы 29 одновременно имеют электронодонорную и электроноакцепторную группу при карбеновом атоме углерода. Однако природа этой донорной группы осталась неизвестной. Ни на схеме на стр. 13, ни далее на аналогичных схемах не расшифрована структура заместителя R¹. В дальнейшем в работе использован лишь один сульфонилтриазол, имеющий донорный заместитель в указанном месте (*n*-бутил). Какие заместители имеются в виду на стр. 13?
4. При описании реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с 5-алкоксиизоксазолами отмечено, что реакция в толуоле и в хлороформе демонстрирует противоположную хемоселективность даже при сходных температурах и времени реакции. Этот интересный и неожиданный результат вызвал у меня сразу несколько вопросов:
- В чем причина столь сильного влияния растворителя?
 - Чем вызван выбор именно хлороформа в качестве растворителя для получения пирролов – ведь он не очень удобен для масштабирования методики А из-за необходимости проведения реакции в закрытой системе?
 - Можно ли что-нибудь предположить о том, как будет протекать реакция в других растворителях, не использованных в работе (например, *o*-дихлорбензол, 1,2-ДМЕ, 1,4-диоксан или ДМФА)?
5. Есть ряд незначительных недостатков в оформлении работы:
- Отсутствует нумерация схем в литературном обзоре;
 - Встречаются неудачные употребления терминов, например, «ароматические пиридины».

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Стрельниковой Ю. О. является законченным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых международных научных журналах (все – в журналах, входящих в библиографические базы данных WOS и Scopus, причем, все – в журналах Q1) и тезисы 10 докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Печатные работы полностью отражают содержание диссертации. В диссертации ясно отражен значительный личный вклад автора. На всех соавторов в диссертации даны ссылки. Результаты и выводы данной работы логичны и обоснованы.

Диссертация Стрельниковой Юлии Олеговны на тему: «Rh(II)-Катализируемые реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с азиринами и азолами со слабыми связями N-O и N-N в синтезе азотсодержащих гетероциклов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Стрельникова Юлия Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата

химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

Д. х. н, доцент, профессор

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long tail, positioned between the text on the left and the name on the right.

Боярский В. П.

Дата 05.12.2020