

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Газиевой Галины Анатольевны на диссертацию Сахарова Павла Алексеевича на тему: «Катализическое аннелирование циклических енолов 2Н-азиринами как путь к новым орто-конденсированным гетероциклям», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.

Разработка новых эффективных методов синтеза практически значимых соединений является важной задачей современной органической химии. Одно из приоритетных направлений включает получение азотсодержащих гетероциклических структур, которые находят разнообразное применение в медицине и технике. Производные пиррола широко распространены в природе, обладают широким спектром биологической активности и уникальными фотофизическими свойствами. В связи с этим диссертационная работа Сахарова П.А., посвященная исследованию металлокаталитизируемых реакций азиринов как основы нового одностадийного атом-экономичного метода аннелирования пирролинового цикла к циклическим енолам, несомненно является актуальной и практически значимой.

Работа построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, основной главы с результатами собственных исследований автора, выводов, экспериментальной части и списка цитируемой литературы, насчитывающего 192 источника.

Обзор литературы посвящен реакциям 2Н-азиринов, протекающим с раскрытием цикла. Основное внимание удалено реакциям, протекающим с разрывом связи N-C² при катализе соединениями переходных металлов. В обзоре подробно рассмотрены реакции 2Н-азиринов с различными ароматическими и неароматическими субстратами, тщательно проанализированы механизмы реакций и сделаны обоснованные выводы, которые позволяют рассматривать циклические енолы в качестве перспективных субстратов в металлокаталитизируемых реакциях с азиринами.

Павел Алексеевич проделал большую экспериментальную работу, в результате которой

- выявлены закономерности, отражающие зависимость реакционной способности циклического енола от его строения в реакциях с азиринами;
- разработаны эффективные методы синтеза и получен широкий ряд пирролин- и пирролсодержащих конденсированных полициклических производных пирроло[3,4-*b*]пиррола, фуро[3,4-*b*]пиррола, тиено[3,4-*b*]пиррола, пирроло[3,2-*c*]хинолина, хромено[3,4-*b*]пиррола, пирроло[3,2-*b*]хинолина, бензо[4,5]тиено[3,2-*b*]пиррола и пирроло[3,2-*b*]индола;
- показано, что пирролиноконденсированные аддукты ряда хромен-4-она, 1,4-нафтохинона и 1,3-оксазин-6-она могут подвергаться перегруппировке в процессе реакции, что может служить методом синтеза бензофуро[3,2-*c*]пиридинов, индено[1,2-*c*]пиридинов и пиридин-2,3-дионов;

- на примере синтеза алкил-(2,3,4,5-тетрагидрофуро[3,2-с]хинолин-2-ил)карбаматов впервые продемонстрирована возможность использования азиринов для аннелирования гетероцикла, не содержащего атомов азота; показано, что такие карбаматы являются удобными предшественниками фуро[3,2-с]хинолинонов, обладающих люминесцентными свойствами с квантовыми выходами, достигающими 86%;
- разработан высокоэффективный диастереоселективный способ синтеза кумаранонсодержащих NH-азиридинов каталитической реакцией 3-гидоксибензофуранов с азиринами.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как строение всех новых соединений однозначно установлено современными физико-химическими методами: ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения и рентгеноструктурный анализ.

Работа прошла апробацию на российских и международных конференциях. Наиболее важные результаты исследований опубликованы в рецензируемых высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Таким образом, диссертация Сахарова Павла Алексеевича является целостным и законченным исследованием, отвечающим критериям научной новизны и имеющим практическую ценность для органической химии. В результате анализа текста работы и публикаций автора можно заявить, что цель работы, сформулированная в постановочной части, автором достигнута, а сопутствующие ей задачи выполнены. Представленные в работе научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными.

Тем не менее, при чтении диссертации возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На схеме 39 (стр. 27 литературного обзора) в явном виде не показан радикальный интермедиат при представлении радикального механизма реакции азиринов с алкинами.
2. Автором синтезированы соединения с флуоресцентными свойствами с высокими квантовыми выходами флуоресценции. Можно ли на основе полученных данных предложить пути дальнейшего практического использования этих соединений?
3. В работе получено большое количество разнообразных азот-, серо- и кислородсодержащих полифункциональных гетероциклических соединений. Рассматривал ли автор возможность исследования биологической активности синтезированных соединений?

Указанные замечания и вопросы не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы и не затрагивают основные ее положения и выводы.

Заключение

Диссертация Сахарова Павла Алексеевича на тему: «Кatalитическое аннелирование циклических енолов 2Н-азиринами как путь к новым орто-конденсированным гетероциклам» соответствует основным требованиям, установленным

Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Сахаров Павел Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник лаборатории

азотсодержащих соединений

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук

Газиева

Газиева Г.А.

Дата

26.02.2021.

Подпись д.х.н., в.н.с. лаборатории

азотсодержащих соединений Газиевой Г.А. заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук

кандидат химических наук



Коршевец

Коршевец И.К.