

О Т З Ы В

члена диссертационного совета на диссертацию Дарьина Дмитрия
Викторовича на тему: «Новая стратегия синтеза конденсированных
азагетероциклов, основанная на взаимодействии геминальных ендиаминов с
ароматическими диэлектрофилами», представленную на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности 02.00.03. – органическая химия

Химия гетероциклических соединений является в настоящее время одной из лидирующих и наиболее интенсивно развивающихся областей современной органической химии. Многие гетероциклы являются структурными фрагментами лекарств, пестицидов и других физиологически активных соединений. Диссертация Дарьина Дмитрия Викторовича посвящена разработке эффективных методов получения и конденсированных гетероциклов на основе реакций геминальных ендиаминов с ароматическими диэлектрофилами. Все изучаемые в диссертации вещества представляют большой интерес с точки зрения фундаментальной и прикладной химии. Поэтому актуальность данной работы не вызывает сомнений. Безусловно представленное исследование актуально для органического синтеза, расширения фундаментальных знаний о реакционной способности функциональных групп и получения практически важных молекул.

Рецензируемая диссертация построена традиционным способом, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и библиографии. Работа изложена на 345 страницах машинописного текста, список литературы включает 427 наименований.

Обзор литературы состоит из 2 частей. Первая посвящена использованию геминальные ендиамны (аминали кетенов) в синтезе азотистых гетероциклов, вторая часть включает в себя методы получения *peri*-конденсированных азотистых гетероциклов. Я с удовольствие изучил данную главу, диссертант хорошо проанализировал имеющиеся литературные данные и обобщил имеющуюся информацию. Эта глава показывает важность и быстрое развитие данной области химии, подготавливая читателя к оценке полученных результатов.

Методологической основой данной работы явилось понимание того, что геминальные ендиамины представляют собой интереснейшую полифункциональную систему с несколькими нуклеофильными центрами.

Диссертант провел достаточно трудоемкую экспериментальную работу по синтезу широко ряда исходных диаминов различного строения. Имея в руках набор ендиаминов, диссертант приступил к изучению их реакций с различными типами полиэлектрофилов.

В случае реакций ароматических орто-галоген бензальдегидов, кетонов, эфиров, N-оксидов азинов, нитросоединений, нитрилов, а также их гетероциклических аналогов был получен ряд очень интересных конденсированных азинов, содержащих от одного до нескольких атомов азота в гетероциклической системе. Диссертантом изучен механизм этого превращения и предложена разумная схема превращения, а также изучены особенности и закономерности региоселективности этих циклоконденсаций.

Еще более интересны результаты работы, связанные с синтезом новых *пери*-конденсированных азагетероциклов (пиrimидонафтиридинов) на основе взаимодействия геминальных ендиаминов с конденсированными 4-хлорпиrimидинами и 6-арил-4-хлорпиrimидин-5-карбонитрилами. Диссертант получил чрезвычайно интересные гетероциклические системы, которые содержат как доноры, так и акцепторы водородных связей и могут быть привлекательны как в конструировании новых материалов и биологических исследованиях.

В третьей части диссертации был разработан новый подход к синтезу 2-аминоиндолов и их азааналогов на основе взаимодействия ендиаминов с π-дефицитными *ортого*-дигалогенаренами. И этот тип гетероциклов очень интересен в плане практического изучения полученных соединений.

В экспериментальной части приводятся полные данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также оценки их достоверности. Убедительность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных аналитических подходов.

В целом работа производит очень хорошее впечатление, это замечательное и серьезное исследование, которое мне очень понравилось. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 34 работах, в том числе в 22 статьях и двух обзорах, опубликованных в журналах реферируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, и в 12 тезисах докладов на конференциях высокого уровня. Приведенный список публикаций убедительно свидетельствует о высокой оценке химическим сообществом работ автора.

Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора можно заявить, что цель работы, сформулированная в постановочной части, автором достигнута. Представленные в работе научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными.

Работа практически лишена методических и стилистических недостатков, её приятно читать. Цветные иллюстрации способствуют восприятию материала. Тем не менее, по диссертации могут быть сделаны некоторые замечания:

- В тексте встречаются опечатки и неудачные выражения, в ряде схем встречаются ошибки и неточности.
- Для многих структур выводы о строении продуктов гетероциклизаций сделаны лишь на основе спектров ЯМР, в том числе двумерных. Тем не менее, использование РСА было бы неоспоримым доказательством, и этот метод мог бы использоваться более широко. Там же где данные РСА есть, их стоило привести непосредственно в обсуждении результатов, это сделало бы материал нагляднее.
- В ряде случаев диссертант зафиксировал случаи различной хемоселективности изучаемых реакций или примеры, в которых для того или иного заместителя целевой продукт не образовывался. Стоило бы провести более глубокий анализ причин этих явлений.
- Отсутствие автореферата (который не требуется по правилам советов СПБГУ) существенно затрудняет работу с диссертацией.

В целом, несмотря на отмеченные замечания и вопросы, диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему в области органического синтеза, химии гетероциклических соединений и получения практически важных молекул. Работа соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.03 – Органическая химия в области исследований: 1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; 7. Выявление закономерностей типа "структура - свойство"; 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для развития подходов к ценным продуктам, что открывает новые пути создания молекул с заданными свойствами.

Диссертация Дарьина Дмитрия Викторовича на тему: «Новая стратегия синтеза конденсированных азагетероциклов, основанная на взаимодействии геминальных ендиаминов с ароматическими дизэлектрофилами» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Даргин Дмитрий Викторович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Член диссертационного совета:

доктор химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия,
заведующий кафедрой органической химии
Химического факультета МГУ, профессор РАН
Ненайденко Валентин Георгиевич

Декан Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
академик РАН
Лунин Валерий Васильевич



Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон: +74959391234

Адрес электронной почты: nenajdenko@org.chem.msu.ru

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова», Химический факультет

19 октября 2017 г.