

УТВЕРЖДАЮ:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Диссертация Стрельниковой Юлии Олеговны «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» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия» выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии.

В период подготовки и на настоящий момент соискатель, Стрельникова Юлия Олеговна, является аспирантом кафедры Органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (направление 04.06.01 «Химические науки»).

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2020 г. в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель – Новиков Михаил Сергеевич, доктор химических наук, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

По итогам рассмотрения диссертации экспертной группой принято следующее заключение:

В настоящее время для направленного синтеза органических соединений наиболее перспективными как с экономической, так и экологической точек зрения считаются высоко конструктивные реакции, позволяющие формировать несколько связей и/или циклов в одну синтетическую стадию. Относительно новым и активно развивающимся направлением в синтезе гетероциклических соединений является использование синтетического потенциала металлокарбеноидов – высокоэнергетических частиц, генерируемых из диазокарбонильных соединений или 1-сульфонил-1,2,3-триазолов под действием соединений переходных металлов. Реакции α -оксокарбеноидов уже довольно хорошо изучены, реакции же карбеноидов из 1-сульфонил-1,2,3-триазолов (α -иминокарбеноидов), напротив, стали объектом исследований лишь в последнее десятилетие. Активное изучение α -иминокарбеноидов связано с возможностью реализации на их основе новых синтетических трансформаций для получения полезных азотсодержащих соединений, как

ациклических, так и гетероциклических.

В качестве субстратов для взаимодействия с α -иминокарбеноидами в работе были рассмотрены 2*H*-азирины и азолы со слабыми связями N–O и N–N. Предполагалось, что за счёт напряжения цикла в случае азиринов и слабой связи N–O или N–N в случае азолов под действием металлокарбеноида будет происходить раскрытие цикла в этих гетероциклах и затем циклизация в другое гетероциклическое соединение уже с участием группы атомов из карбеноида. Актуальность тематики определяется растущими потребностями медицины, агрохимии и нанотехнологий в новых материалах на основе соединений гетероциклического строения.

Целью данной работы являлась разработка новых эффективных методов синтеза высокофункционализированных N- и N,N-гетероциклов на основе реакций α -иминокарбеноидов, генерируемых из 1,2,3-триазолов и 3-диазоиндолин-2-иминов, с азотсодержащими гетероциклами (2*H*-азиринами, изоксазолами, пиразолами, 1,2,4-оксадиазолами).

Для достижение цели были решены следующие задачи: поиск реакционных партнёров гетероциклического ряда, содержащих слабую связь азот–углерод и азот–гетероатом, для α -иминокарбеноидов; подбор катализаторов и оптимизация условий реакций для селективного синтеза продуктов с препаративно значимыми выходами; определение границ применимости метода путём проведения реакций с широким кругом субстратов; экспериментальное и теоретическое исследование механизмов образования продуктов новых реакций.

Диссертационная работа Стрельниковой Юлии Олеговны «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» является законченным и оригинальным научным исследованием в области органического синтеза. Тематика исследования и полученные результаты полностью соответствуют специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Научная новизна. В данной работе продемонстрировано развитие подхода к конструированию новых N-гетероциклических систем на основе реакций α -иминокарбеноидов с 2*H*-азиринами и изоксазолами. Впервые показано, что данный метод может быть успешно распространён на производные 1,2,4-оксадиазола и пиразола. В работе исследованы предпочтительные пути циклизации неизвестных ранее 1,3,6-триазагекса-1,3,5-триеновых и 1,5,8-триазаокта-1,3,5,7-тетраеновых интермедиатов.

Практическая значимость работы. В рамках работы разработаны новые синтетические подходы к важным пятичленным (пирролы, имидазолы), шестичленным (пиразины, 1,2-дигидропиразины) и бициклическим (пиразиноиндолы, 2,6,8-триазабицикло[3.2.1]окта-3,6-диены) гетероциклам на основе удобных для экспериментальной реализации домино-реакций. Большинство синтезированных соединений невозможно получить другими известными методами. Предложенный подход позволяет получать целевые гетероциклические соединения из легкодоступных предшественников в одну синтетическую стадию и обеспечивает высокие выходы продуктов для широкого набора заместителей.

Личный вклад автора состоял в постановке и решении задач, анализе литературных данных, проведении экспериментов, интерпретации получаемых результатов, подготовке материалов к публикации. Основная часть работы выполнена соискателем самостоятельно.

Достоверность сформулированных выводов обусловлена использованием современных физико-химических методов исследования вещества, таких как спектроскопия ЯМР, масс-

спектрометрия высокого разрешения и рентгеноструктурный анализ, и не вызывает сомнений.

Результаты диссертационной работы представлены в 4 научных статьях, опубликованных в журналах, реферируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, а также в тезисах 10 российских и международных конференций.

На основании вышеизложенного экспертная группа заключила:
Диссертация «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» Стрельниковой Юлии Олеговны соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным исследованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Проект заключения принят на заочном заседании экспертной группы, сформированной распоряжением директора Центра экспертиз СПбГУ № 1927 от 25.05.2020.

Председатель экспертной группы:

Доктор химических наук, профессор Васильев Александр Викторович

Члены экспертной группы:

Доктор химических наук, профессор Красавин Михаил Юрьевич

Доктор химических наук, профессор Боярский Вадим Павлович

На заседании присутствовало 3 чел. Результаты голосования: «за» – 3 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 1 от 27.05.2020.

Председатель экспертной группы
Васильев Александр Викторович,
доктор химических наук, профессор
кафедры Органической химии

