

Отзыв

на автореферат диссертации Шабалина Дмитрия Андреевича «Неароматические азаетероциклы на основе реакции Трофимова», представленной на соискание степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Химия гетероциклических соединений традиционно является одной из приоритетных областей органической химии. Гетероциклические системы представляют собой уникальные «ядра» для построения новых молекулярных систем, отличающихся полезными свойствами — лекарственных препаратов, новых флуорофоров, лигандов для каталитических систем и так далее. Особая роль в данном направлении отводится пятичленным гетероциклам пиррольного ряда, отличающихся как специфическими свойствами, так и широким разнообразием синтетических возможностей для усложнения и трансформации гетероциклического ядра.

В данном смысле диссертационное исследование Шабалина Д.А. продолжает традиции ведущей химической школы акад. РАН Трофимова Б.А. в области химии ацетилена и его применения для получения соединений пиррольного ряда. Так, в фокусе внимания исследования находятся реакции ацетилена с *втор*-алкилкетоксимами, приводящие к образованию синтетически ценных *3H*-пирролов и их производных. Разработка новых синтетических методов реализации реакции Трофимова, глубокое исследование механизмов трансформаций, а также широта продемонстрированных синтетических возможностей полученных продуктов, делают данное исследование крайне **актуальным**.

В диссертационной работе соискатель развивает и совершенствует, пожалуй, наиболее притягательную область применения реакции Трофимова — взаимодействие ацетиленов с *втор*-алкилкетоксимами с образованием малодоступных, но синтетически ценных гетероциклических систем на основе 5-гидроксипирролинов и *3H*-пирролов. Автором предложены новые методы каскадных сборок данного типа гетероциклических систем с хорошей воспроизводимостью независимо от способа введения ацетилена. Полученные гетероциклы всесторонне изучались в целом ряде синтетических трансформаций, к числу которых стоит отнести практически значимые реакции с сера-, азот- и кислород-центрированными нуклеофилами, а также реакции циклоприсоединения, приводящие к новым усложнённым гетероциклическим системам. Особенно хочется отметить весьма многообещающий метод рециклизации 5-гидроксипирролинов, приводящий к формированию ценных высокофункционализированных пиридазинов. Фактически, автором создано новое научное направление в химии производных 5-гидроксипирролинов и *3H*-пирролов, отличающееся высокой **научной новизной и практической значимостью**.

Стоит отметить, что автор в проведенных исследованиях активно использует современный методологический аппарат как в области органического синтеза, так и исследования структуры полученных соединений. Полученные соединения были подробно охарактеризованы физико-химическими методами установления строения и состава веществ, таких как ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{15}N , в том числе и двумерная, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ (РСА). Анализ результатов проводился с привлечением данных

квантово-химических расчетов. Такое многообразие экспериментальных подходов не позволяет сомневаться в **достоверности** представленных результатов исследований.

В целом, диссертационное исследование выполнено на высоком уровне с использованием современного методологического аппарата. Так, в диссертационной работе сформировано **новое направление** в области химии производных 5-гидроксипирролинов и 3*H*-пирролов. Стоит отметить, что найденные соискателем закономерности имеют высокую **практическую и фундаментальную значимость**. Более того, полученные автором результаты имеют высокую **научную новизну** и существенно расширяют границы фундаментальных знаний о синтетических возможностях реакции Трофимова.

Тем не менее, при прочтении автореферата возникает ряд вопросов и замечаний:

1) **Стр. 9**

Автор отмечает, что «...О-винилдиизопропилкетоксим бл инертен в реакции перегруппировки в диапазоне температур от 50 до 90 °С: конверсия бл во всех случаях превышала 50%....». Уместно ли говорить о инертности вещества, если в условиях реакции образовывались продукты, пусть и неизвестной природы?

2) **Стр. 10, схема 8**

Автором указано, что лучшими условиями синтеза 5-гидроксипирролинов является проведение реакции с 0.5 экв. КОН и введением 2 масс. % H₂O. А как в принципе контролировалось содержание воды в системе? И ДМСО и КОН являются весьма гигроскопичными веществами, а процедуры их обезвоживания весьма затруднительны. Насколько уверенно можно утверждать о 2 масс. % воды в реакционной массе?

3) **Стр. 17, схема 15(а)**

Приведенный механизм реакции включает в себя отрыв протона под действием оснований. Однако, есть ли данные от том, что протон отрывается именно в данном положении? Из общих соображений, кислотность С-Н должна быть существенно выше на третичном атоме углерода, имеющим электроотрицательные N- и O-заместители?

4) **Стр. 36**

Автором указано, что «стерически загруженный дибутиламин оказался инертным». Опять же, из общих соображений, вряд ли дибутиламин можно считать более стерически нагруженным, чем, например, морфолин.

5) **Стр. 31, Схема 40**

Небольшое замечание, касающееся оформления. Результаты квантово-химических расчетов путей реакции стоило бы представить в образе диаграммы с точки зрения визуальной ясности и удобства восприятия информации.

Приведенные замечания имеют лишь дискуссионный характер, и не умаляют значимости полученных результатов и уровня диссертационного исследования.

С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что диссертация Шабалина Дмитрия Андреевича «Неароматические азаетероциклы на основе реакции Трофимова» по своей актуальности,

объему, новизне, научной и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в действующей редакции), а соискатель заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

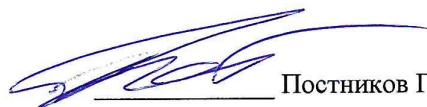
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

Email: postnikov@tpu.ru



Постников Павел Сергеевич

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия), доцент

Директор Исследовательской школы химических

и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

trusova@tpu.ru

8-906-958-3171



Трусова Марина Евгеньевна

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. и директора, д.х.н. Трусовой М.Е. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ



Новикова В.Д.

