

Отзыв

на автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

Салий Ивана Владимировича

«АЦИЛЭТИНИЛПИРРОЛЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ ПО РЕАКЦИЯМ С СН-КИСЛОТАМИ»

по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Интерес к химии гетероциклических соединений, все возрастающий в последние десятилетия, обусловлен их огромным биологическим потенциалом и синтетическими возможностями, позволяющими получать на их основе новые лекарственные препараты и материалы для современных технологий. В фокусе особого внимания остаются производные пиррола, входящие в состав многих жизненно важных соединений и нашедшие широкий спектр практических применений. Очевидно, что дальнейшее развитие химии пиррола, создание новых систематических рядов его производных создает основу для получения новых материалов с практически полезными свойствами. К числу перспективных объектов для исследования их прикладного потенциала относятся пирролы, замещенные другими гетероциклическими системами. Таковыми заинтересовался воспитанник иркутской химической школы Салий Иван Владимирович, который в своей диссертационной работе сконцентрировался на разработке эффективных методов синтеза гетероциклических ансамблей на основе реакций ацилэтинилпирролов с СН-кислотами.

В ходе проведенного исследования Иваном Владимировичем разработан общий метод получения гетероциклических ансамблей путем взаимодействия ацилэтинилпирролов с СН-кислотами, такими, как ацетонитрил, метиленоактивные эфиры и амиды, метиленоактивные нитрилы, диэтиламиноацетат. С использованием циклизации ацилэтинилпирролов с ацетонитрилом под действием металлического лития создан эффективный метод синтеза пирролилпиридинов. Показано, что интермедиатами этой реакции служат третичные ацетиленовые спирты. Выявлены закономерности и особенности реакции ацилэтинилпирролов с малонитрилом в системе KOH/MeCN , дающей либо аддукты малонитрила по тройной связи ацилэтинилпирролов, либо аминопирролизины вследствие внутримолекулярной циклизации с участием NH -функции пиррольного кольца и нитрильной группы присоединившегося малонитрила, либо к пирролил-дицианоанилинам. Показано, что реакция ацилэтинилпирролов с аминамалонатом в системе $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{MeCN}$ приводит либо к 2,3'-1*H*,1'*H*-бипирролам, либо к 2,3'-1*H*,2'*H*-бипирролам и пирролиламинопирамидам. Открыты неожиданные реакции ацилэтинилпирролов с тозилметилизоцианидом, приводящие, в зависимости от их условий, либо к 2-(2-ацил-1-тозилвинил)пирролам, либо к тозилпирролил-1,3-енинам. В целом, в результате проведенных исследований получен широкий ряд новых гетероциклических ансамблей - пирролилпиридинов, пирролилпиринов, пирролиламинопиринов, пирролилпиридинов, пирролилдицианоанилинов, 1*H*,1'*H*-2,3'-бипирролов и 1*H*,2'*H*-2,3'-бипирролов. Разработаны эффективные методы синтеза пирролилвинилсульфонов и тозилпирролил-1,3-енинов.

Диссертационная работа Салий Ивана Владимировича является синтетической работой высокого класса, выполненной в области органической химии с привлечением современных инструментальных методов анализа сложных соединений. Выводы связаны с поставленной в работе задачей и с полученными результатами, они не вызывают сомнений. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей и тезисы 3-х докладов.

Прочтение автореферата вызывает следующие вопросы.

1. В автореферате на стр. 7 автор для объяснения наблюдаемых превращений предполагает образование дианионной формы аддукта ацетонитрила по карбонильной функции ацилэтинилпирролов. Предлагается сравнить данную схему с альтернативной, в которой интермедиат А, находясь в состоянии О- или С-аниона, реагирует с ацетонитрилом своим мягким углеродным центром. Проводились ли эксперименты с использованием натриевых или калиевых анионов ацетонитрила?
2. Какие факторы определяют строение продуктов реакции ацилэтинилпирролов с малонитрилом в системе KOH/MeCN ? Почему аддукт 8а образуется в енольной форме? Любопытно установить молекулярную структуру продуктов 8а и 8б методом рентгеноструктурного анализа.

Представленные в автореферате материалы диссертационной работы «АЦИЛЭТИНИЛПИРРОЛЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ ПО РЕАКЦИЯМ С SH -КИСЛОТАМИ» в полной мере удовлетворяют критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., и ее автор Салий Иван Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович



Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

e-mail: ikk@ioc.ac.ru



И. К. Коршевец

29 августа 2022 г.

