

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу
Щербаковой Виктории Сергеевны «Замещенные пирролы на основе
кетонов и дигалогенэтанов: синтез и аспекты реакционной
способности», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия**

Диссертационная работа Щербаковой В. С. посвящена одной из актуальных задач гетероциклической химии – разработке новых практически значимых вариантов классической реакции Трофимова на основе реакции кетонов с синтетическими предшественниками ацетилен (дигалогенэтанами).

В химии гетероциклических соединений есть ряд ключевых соединений, интерес к которым стимулируется их применимость для высокотехнологичных, наноструктурных материалов, органических полупроводников, солнечных батарей и др. Типичным примером можно считать производные пиррола. В связи с этим синтез этих соединений остается актуальной задачей в гетероциклической химии.

Основные успехи в этой области достигнуты в Иркутском институте Химии им. А. Е. Фаворского СО РАН школой академика Трофимова Б. А., который более сорока лет назад ввел супероснования в катализ реакций ацетилен, чем принципиально расширил возможности ацетиленовой химии. Речь идет не только об усовершенствовании классических реакций ацетилен, но и об открытии целого ряда новых, значимых как для науки, так и для технологии, реакций ацетилен. Практически востребованная химия ацетилен весьма многообразна. Классической реакцией ацетилен является образование ацетиленовых спиртов по реакции Фаворского. Ацетиленовые спирты являются основой синтеза антикоррозионных добавок, антидетонационных присадок, неионогенных ПАВ, разнообразных диолов,

бутиролактона, который используют при получении пирролидона и поливинилпирролидона – полимера медицинского назначения.

Тем не менее, использование ацетилен в лабораторных условиях, а, особенно, в промышленности сопряжено с рядом существенных ограничений. Особенно серьезным недостатком для процессов с участием ацетилен всегда рассматривается использование повышенного давления. В связи с этим во многих странах существует законодательное ограничение по этому параметру (обычно 0.4-0.5 атм). Использование дигалогенэтанов (ДГЭ), в качестве синтетических эквивалентов ацетилен, более перспективно, так как ДГЭ менее опасны, химически устойчивы и малоактивны. Поэтому актуальность задачи, связанной с дальнейшим развитием этой реакции, не оставляет никаких сомнений. В ходе выполнения диссертационной работы Викторией Сергеевной Щербаковой были полностью решены поставленные задачи и получены сведения, имеющие важное значение для химии пиррола и ацетиленовых соединений.

Диссертация изложена на 119 страницах, традиционна: состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, в которых обсуждаются результаты собственных исследований автора, а также приводятся экспериментальные методики. Завершается рукопись выводами и списком литературы из 148 наименований. Литературный обзор полностью отражает тему диссертации и посвящен обобщению и анализу существующих подходов к синтезу пирролов из кетонов и их производных, написан хорошим языком, читается легко и с интересом. Этот раздел диссертации не только ознакомит читателя с положением дел в обсуждаемой области синтетической органической химией, но и определяет мотивацию исследований Щербаковой В. С., логично подводя к формулировке цели и задачи.

Наиболее важным достижением диссертационной работы является разработка новых селективных методов синтеза широкого ряда замещенных пирролов из доступных кетонов в системе $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{KOH}/\text{DMCO}$ с

использованием дигалогенэтано в качестве синтетических эквивалентов ацетилена. Подобраны условия селективного синтеза *NH*-пирролов без образования нежелательных побочных продуктов. Показано, что при увеличении количества дигалогенэтана реакция может протекать с образованием *N*-винилпирролов. Продемонстрировано, что в качестве синтетического эквивалента ацетилена может выступать как дихлорэтан, так и дибромэтан.

Викторией Сергеевной продемонстрирована неспособность *NH*-пиррол-2-карбальдегида вступать в реакцию Фаворского, представлено объяснение возможной причины этого.

Важные результаты получены Щербаковой В. С. при исследовании синтетического потенциала *N*-замещенных пиррол-2-карбальдегидов. Показано, что реакция Фаворского может успешно применяться для синтеза вторичных ацетиленовых спиртов, тем самым открывая новые перспективы для развития химии и практического использования фармакологически важных 1-(пиррол-2-ил)-2-пропин-1-олов.

Викторией Сергеевной впервые осуществлен стереоселективный синтез ранее неизвестных (*2E*)-3-(*N*-винилпиррол-2-ил)акриловых кислот – перспективных мономеров, строительных блоков для создания высокотехнологичных материалов и биологически активных веществ, пригодных для применения их в фармацевтической химии.

Таким образом, научная новизна диссертационной работы В. С. Щербаковой очевидна. Автором внесен заметный вклад в химию пирролов и ацетиленовых соединений.

Диссертационная работа весьма тщательно выполнена, претензий по существу к ней нет; имеется несколько незначительных замечаний, которые ни сколько не уменьшают значимость проделанной работы и полученных результатов.

1. на стр. 48 диссертационной работы в таблице 2 «Одноректорный синтез пирролов 3а-м из кетонов, гидроксилamina и 1,2-дихлорэтана

в системе КОН/ДМСО» представлен ряд продуктов, указана конверсия оксима и выходы пирролов. Однако, автор делает выводы лишь по трем примерам **Зж**, **Зи** и **Зл**, опуская объяснения для остальных примеров. Например, чем объясняется низкий выход **Зз**, при соизмеримой конверсии оксима с другими представителями ряда и при соизмеримом времени реакции?

2. Вызывает вопрос схожесть рисунков 4 и 5 на которых изображены хроматограммы реакционных смесей, представленные хроматограммы идентичны. Автор утверждает о наличии третьего пика на рисунке 5, который соответствует N-винилпиррола, однако на рисунке этот пик отсутствует. Кроме того, вызывает вопрос форма полученных пиков на хроматограммах (рисунки 4-7), автор не дает объяснения раздвоенным и не симметричным пикам. Стоит отметить, малую информативность сквозной нумерации пиков, обычно используют значение времени удерживания, так осталось непонятным отнесение первого пика на рисунке 6 к оксиму, хотя время удерживания данного пика не соответствует времени удерживания оксима (пик 1) на рисунках 3-5.

3. В разделе 2.2.1. «Этинилирование N-замещенных пирролкарбальдегидов по Фаворскому» автор пишет «.После сравнительного анализа доступных литературных данных [129-130] мы обнаружили, что наиболее подходящей каталитической системой является NaOH/EtOH/ДМСО...». Наличие двух ссылок (стоит отметить, что это не обзорные статьи) вызывает вопрос о детальной проработке литературных данных.

4. На мой взгляд, стоило бы разделить по пунктам тезисы, относящиеся к научной новизне и к практической значимости. В таком виде, как они представлены, может возникнуть сомнение в том, что соискатель не до конца понимает, что относится к соответствующим пунктам. Кроме того, тезис связанный

неспособностью NH-пиррол-2-карбальдегида вступать в реакцию Фаворского, не звучит как тезис научной новизны, так как нет точного пояснения почему.

Указанные замечания носят непринципиальный характер, не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и ни в коем случае не снижают научную и практическую значимость проведенных исследований. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

Выполненное исследование соответствует требованиям п.9 Положения №842 о порядке присуждения ученых степеней от 24 сентября 2013 года. Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор Щербакова Виктория Сергеевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по развитию Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия)

634034 г. Томск пр. Ленина 30

E-mail: trusova@tpu.ru

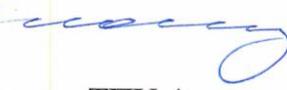
Тел.: 8(3822)563861

Трусова Марина Евгеньевна


«9» апреля 2018 г.

Подпись д.х.н. Трусовой М.Е. заверяю:




Ученый секретарь ТПУ Ананьева О.А.