

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИРИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 23 июня 2015 г. № 4

О присуждении **Шабалину Дмитрию Андреевичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез труднодоступных пиррольных систем с участием ацетиленов» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 16 апреля 2015 г., протокол № 3 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Шабалин Дмитрий Андреевич, 1990 года рождения, в 2013 г. окончил ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

С 1 августа 2013 г. по 23 июня 2015 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 02.00.03 – органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории непердельных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Шмидт Елена Юрьевна, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория непердельных гетероатомных соединений, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Хлебников Андрей Иванович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, кафедра биотехнологии и органической химии, профессор;

2. Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, лаборатория нуклеофильных и ион-радикальных реакций, заведующий, дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург в своем положительном заключении, подписанном Чупахиным Олегом Николаевичем, академиком, научным руководителем института, и Русиновым Геннадием Леонидовичем, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории гетероциклических соединений, указала, что актуальность исследования обусловлена стремительным развитием таких областей применения замещенных пирролов, как дизайн электропроводящих полимеров,

оптоэлектронных материалов и сенсоров. Имеется необходимость в разработке новых удобных методов синтеза ключевых «строительных блоков» – носителей пиррольного ядра, а также методов создания супрамолекулярных ансамблей с его участием. Основное внимание в диссертации уделено трем классам труднодоступных пиррольных систем – 3*H*-пирролам, 1-[2-арил(гетарил)винил]пирролам и дипирролам, разделенным гетероароматическими системами. Диссертационная работа профессионально и грамотно написана, а научные положения, выводы и рекомендации, сделанные диссертантом, обоснованы. Автор демонстрирует глубокое понимание теоретических основ органической химии и прекрасно владеет современными физико-химическими методами доказательства структуры органических соединений, что позволяет правильно трактовать полученные результаты и обеспечивает достоверность работы. Работа вносит существенный вклад в развитие новых методов синтеза труднодоступных пиррольных систем с использованием легкодоступных реагентов и катализаторов.

Замечания и вопросы по диссертации касаются использования различных носителей для выделения 3*H*-пирролов, возможности проведения синтеза 3*H*-пирролов при атмосферном давлении, использования замещенных ацетиленов и получения 2-алкил-3*H*-пирролов, направленного синтеза пирролоизохинолинов, механизма нуклеофильного присоединения ацетиленид-иона к тетразину или карбогидразиду.

Диссертационная работа относится к разряду квалификационных научных исследований. По своей новизне, актуальности, научной и практической значимости работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней» и соответствует специальности 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 9 работ; 7 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях (1 статья в журнале «Химия гетероциклических соединений», 5 стр.; 1 статья в журнале «Advanced Synthesis & Catalysis», 5 стр.; 2 статьи в журнале «Tetrahedron», по 9 стр.; 3 статьи в журнале «Mendeleev Communications», по 2 стр.). Все работы выполнены при непосредственном участии соискателя, интересы соавторов не затронуты; авторский вклад более 70%. Публикации посвящены изучению реакции ацетилена с кетоксимами, содержащими в α -положении к оксимной функции только одну С-Н связь; выделению и идентификации минорных продуктов данной реакции; изучению реакции арил(гетарил)ацетиленов с пирролом и его замещенными, а также с дипирролилтетразином; селективному синтезу дипирролиламинотриазолов реакцией пиррол-2-карбонитрилов с гидразином.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Dvorko M.Yu., Schmidt E.Yu., Glotova T.E., Shabalin D.A., Ushakov I.A., Kobychев V.B., Petrushenko K.B., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. Expedient one-step synthesis of nitrogen stilbene analogs by transition metal-free hydroamination of arylacetylenes with pyrroles // Tetrahedron. – 2012. – Vol. 68. – No. 8. – P. 1963–1971.

2. Trofimov B.A., Glotova T.E., Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Ushakov I.A., Schmidt E.Yu., Kuzmin A.V., Mikhaleva A.I. Superbase-catalyzed [4+2] cycloaddition of acetylenes to 3,6-di(pyrrol-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine: a facile synthesis of 3,6-di(pyrrol-2-yl)pyridazines // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. – Vol. 355. – No. 8. – P. 1535–1539.

3. Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Protsuk N.I., Kobychiev V.B., Soshnikov D.Yu., Trofimov A.B., Vitkovskaya N.M., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. 3*H*-Pyrroles from ketoximes and acetylene: synthesis, stability and quantum-chemical insight // *Tetrahedron.* – 2015. — Vol. 71. – No. 21. – P. 3273–3281.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Андреева В.П. (Петрозаводский государственный университет); д.х.н., чл.-корр. РАН Ананикова В.П. и к.х.н. Бурькиной Ю.В. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН); д.х.н., проф. Домнина И.Н. (г. Санкт-Петербург); д.х.н., проф. Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет); д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Кукушкина В.Ю. (Институт химии СПбГУ); д.х.н., проф. Ненайденко В.Г. и д.х.н. Шастина А.В. (Московский государственный университет); д.х.н., проф. Одинокова В.Н. (Институт нефтехимии и катализа РАН).

В отзывах отмечается, что автореферат оставляет хорошее впечатление, проделан большой объем экспериментальных и теоретических исследований, что свидетельствует о высоком уровне подготовки соискателя. Полученные фундаментальные результаты предполагают дальнейшее интенсивное развитие данной тематики.

Все поставленные задачи выполнены с применением единой методологии, что определило дальнейшее развитие химии пиррола на основе реакции Трофимова. Отмечается не только большой объем проделанной Шабалиным Д.А. экспериментальной работы, но и практически постадийный скрупулезный анализ возможностей осуществления запланированных превращений. Все выводы, сделанные автором по результатам выполненного исследования, являются хорошо продуманными, тщательно обоснованными и очень надёжными. Указывается, что перспективным представляется исследование биологической активности полученных соединений.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся синтеза 3*H*-пирролов без давления ацетилена или на основе замещенных ацетиленов, 1,4-присоединения воды в ходе хроматографического выделения 3*H*-пирролов, циклоприсоединения ацетиленов к дипирролилпиридазинам.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической химии, в частности, химии гетероциклических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработан общий метод синтеза труднодоступных *3H*-пирролов на основе реакции ацетиленов с кетоксимами, содержащими в α -положении к оксимной функции только одну С-Н связь, в мультифазной суперосновной системе КОН/ДМСО/гексан;
- предложен эффективный подход к пиррольным аналогам стильбенов взаимодействием арил(гетарил)ацетиленов с пирролами в системе КОН/ДМСО;
- разработан одnoreакторный синтез дипирролов, разделенных пиридазиновым спейсером (дипирролилпиридазинов), на основе реакции [4+2]-циклоприсоединения ацетиленов к 3,6-ди(пиррол-2-ил)-1,2,4,5-тетразину в присутствии суперосновной системы КОН/ДМСО;
- найдены условия селективного синтеза 4-амино-3,5-ди(пиррол-2-ил)-1,2,4-триазолов с использованием реакции пиррол-2-карбонитрилов с гидразином.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- установлено, что винилирование промежуточных 5-гидрокси-пирролинов является необходимой завершающей стадией синтеза *3H*-пирролов;
- найдены новые минорные реакции кетоксимов с ацетиленом [образование 1-винилпирролидона, (этинилазиридирил)пирролина и этинилпирролинов], подтверждающие механизм сборки *3H*-пирролов;
- раскрыты особенности стереохимии реакции гидроаминирования арил(гетарил)ацетиленов пирролами и доказан кинетический контроль стереохимии начальной стадии реакции и термодинамический контроль соотношения изомеров при ее завершении;
- показано, что взаимодействие ацетиленов с 3,6-ди(пиррол-2-ил)-1,2,4,5-тетразином в суперосновной системе КОН/ДМСО начинается с генерирования высококонулеофильного аддукта [ОН/тетразин]⁻ и его последующего присоединения к ацетилену и является первым примером основного катализа реакции Дильса-Альдера с обращенными электронными требованиями.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработаны простые и эффективные методы синтеза труднодоступных пиррольных систем;
- определены перспективы практического использования полученных соединений в синтезе лекарств, электропроводящих полимеров, дизайне оптоэлектронных материалов;
- разработанные способы получения труднодоступных и неизвестных ранее пиррольных систем являются одnoreакторными и базируются на доступных промышленных реагентах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;
- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований по разработке эффективных методов синтеза практически полезных пиррольных соединений на основе реакций ацетилена и его производных в суперосновных системах;
- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные физико-химические методы анализа: ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N (в том числе 2D методики), рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании, выполнении и анализе экспериментов, в интерпретации спектральных и расчетных данных, в подготовке и написании публикаций.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Шабалина Д.А. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по поиску и изучению новых методов синтеза редких и труднодоступных пиррольных систем с использованием реакций ацетиленов, катализируемых супероснованиями, что имеет существенное значение для химии гетероциклических соединений.

На заседании 23 июня 2015 г. диссертационный совет принял решение присудить Шабалину Д.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 - органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 24, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета
академик



Трофимов Борис Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н.



Тимохина Людмила Владимировна

25.06.2015

