

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 03 октября 2017 г. № 9

О присуждении **Сагитовой Елене Фаритовне**, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Пуш-пульные этенилпирролы в дизайне функционализированных линейно связанных и конденсированных пиррольных систем» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 04 июля 2017 г., протокол № 6 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 Сагитова Елена Фаритовна, 1989 года рождения, в 2013 г. окончила ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

С 30 августа 2013 г. по 29 августа 2017 г. обучалась 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 Собенина Любовь Николаевна, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория непердельных гетероатомных соединений, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Одинокоев Виктор Николаевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент АН РБ, ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа), лаборатория органического синтеза, главный научный сотрудник;
2. Давыдова Мария Петровна, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск), группа спин-меченых и ацетиленовых соединений, научный сотрудник,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва в своём положительном заключении, подписанном д.х.н. Лукашевым Николаем Вадимовичем, профессором кафедры органической химии, д.х.н. Ненайденко Валентином

Георгиевичем, профессором, заведующим кафедрой органической химии, д.х.н. Вацадзе Сергеем Зурабовичем, профессором кафедры органической химии и д.х.н., чл.-корр. РАН Калмыковым Степаном Николаевичем, профессором, зам. декана по научной работе химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова отметила, что актуальность исследования обусловлена отсутствием достаточно общей и простой методологии построения функционализированных пиррольных систем с одновременным управляемым введением в них наиболее важных фармакологических заместителей и функциональных групп. Работа имеет множество синтетических находок, очень полезных для развития химии гетероциклических соединений. Основным итогом проведённых исследований является создание эффективных в препаративном отношении методов синтеза гетероциклических пирролсодержащих ансамблей и конденсированных азаетероциклов на основе С-этинилпирролов с пуш-пульной комбинацией заместителей.

Замечания по диссертации касаются применения в работе неудачных речевых оборотов, присвоения одним и тем же соединениям в автореферате и в диссертации разных номеров, сомнений в правильности определения структуры побочного продукта.

Диссертация Сагитовой Е.Ф. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи использования пуш-пульных этинилпирролов в синтезе новых типов линейно связанных и конденсированных пиррольных систем, имеющей большое значение для развития синтетической органической химии. Это соответствует требованиям ВАК РФ (п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а её автор заслуживает присуждения искомой учёной степени.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 7 работ; **4 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в журнале «Journal of Sulfur Chemistry», 5 стр.; 2 статьи в журнале «Tetrahedron Letters», по 4 и 5 стр.; 1 статья в журнале «Organic Letters», 4 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в анализе известных данных, планировании и выполнении экспериментов, интерпретации результатов, подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены изучению реакции этинилпирролов с аминами с последующим взаимодействием образующихся аминокетопирролизидов с 1-хлорацетофеноном в различных каталитических системах; хемо- и региоселективному синтезу аминокетопирролизидов на основе реакции ацилэтинилпирролов и бензиламина с последующим взаимодействием образующихся продуктов с ацилацетиленами.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Petrova, O.V. Synthesis of functionalized 2,2'- and 2,3'-bipyrroles via 3-imino-3*H*-pyrrolizine-2-carbonitriles / O.V. Petrova, **E.F. Sagitova**, L.N. Sobenina, I.A.

Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, B.A. Trofimov // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57. – P. 3652-3656.

2. Trofimov, B.A. Efficient switching from 2,3'- to 2,2'-bipyrrole scaffold in the recyclization of 1-functionalized pyrrolizines: a crucial effect of DBU organic superbase / B.A. Trofimov, **E.F. Sagitova**, O.V. Petrova, L.N. Sobenina, I.A. Ushakov, A.V. Vashchenko // Tetrahedron Lett. – 2017. – V. 58. - P. 2209- 2212.

3. Sobenina, L.N. Transition-Metal-Free, Atom- and Step-Economic Synthesis of Aminoketopyrrolizines from Benzylamine, Acylethynylpyrroles, and Acylacetylenes / L.N. Sobenina, D.N. Tomilin, **E.F. Sagitova**, I.A. Ushakov, B.A. Trofimov // Org. Lett. – 2017. – V. 19. – P. 1586-1589.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от к.х.н. Соболевой Е.А. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН); д.х.н., проф. Пожарского А.Ф. (Южный федеральный университет); д.х.н., проф. Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет); д.х.н., проф. Хлебникова А.И. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет); д.х.н., доц. Тихонова А.Я. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).

В отзывах отмечается, что работа выполнена на высоком уровне, выводы научно обоснованы и не вызывают сомнений. Исследование имеет высокую научную ценность, а его результаты вносят существенный вклад в развитие органического синтеза. Автором предлагаются схемы образования 2,2'- и 2,3'-бипирролов, пирроло[1,2-*a*]пиразинов и пирролил-пиридинов, объясняющие ряд наблюдаемых закономерностей протекающих процессов.

Замечания по автореферату носят характер комментариев, касающихся биологической активности полученных соединений. Вопросы по диссертации носят уточняющий характер и связаны с условиями получения пирролил-пиридинов, причиной устойчивости побочного продукта.

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

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- систематически исследован синтетический потенциал пуш-пульных этенилпирролов, что привело к созданию новых функционализированных линейно связанных и конденсированных пиррольных систем;
- разработан метод синтеза труднодоступных 2,2'- и 2,3'-бипирролов с вицинальными амино- и нитрильными функциями на основе реакции аминокетопирролизина с 1-хлорацетофеноном;
- предложена методология синтеза пирроло[1,2-*a*]пиразинов с еноновыми заместителями, базирующаяся на кросс-сочетании пирролов с

ацилбромацетиленами в среде твёрдого оксида алюминия, присоединении пропаргиламина к образующимся 2-ацилэтинилпирролам и основно-катализируемой внутримолекулярной циклизации *N*-пропаргиламино(пирролил)енонов с участием NH-функции пиррола и тройной связи;

- реализована катализируемая солями меди селективная внутримолекулярная циклизация *N*-пропаргиламино(пирролил)енонов в пирролил-пиридины;
- осуществлена некаталитическая хемо- и региоселективная каскадная циклизация *N*-бензиламино(пирролил)енонов с ацилацетиленами в пирролизины с уникальным набором фармакофорных функциональных групп.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- обнаруженные в результате систематического исследования синтетического потенциала пуш-пульных этенилпирролов закономерности вносят значительный вклад в химию пирролов;
- раскрыты закономерности реакции аминоинопирролизинов с 1-хлорацетофеноном, приводящей, в зависимости от её условий и строения реагентов, либо к 2,2'-, либо к 2,3'-бипирролам;
- получает дальнейшее развитие новый способ синтеза 2-ацилэтинилпирролов из пирролов и галогенацетиленов в среде оксидов и солей металлов;
- показано, что *N*-пропаргиламино(пирролил)еноны – аддукты 2-ацилэтинилпирролов с пропаргиламином – в зависимости от их строения и от условий реакции могут циклизироваться как в пирроло[1,2-*a*]пиразины (с экзо-, либо с эндоциклической двойной связью), так и в пирролил-пиридины.

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

- разработан эффективный подход к синтезу труднодоступных 2,2'- и 2,3'-бипирролов с вицинальными амино- и нитрильными функциями – перспективных прекурсоров для получения производных пурина с пиррольным кольцом;
- предложена методология синтеза пирроло[1,2-*a*]пиразинов с еноновыми заместителями, базирующаяся на доступных исходных реагентах (пирролы, галогенацетилены и пропаргиламин) и реализующаяся в мягких условиях;
- осуществлена катализируемая солями меди селективная внутримолекулярная циклизация *N*-пропаргиламино(пирролил)енонов в пирролил-пиридины;
- реализована некаталитическая хемо- и региоселективная каскадная циклизация *N*-бензиламино(пирролил)енонов с ацилацетиленами в пирролизины – перспективные строительные блоки для органического синтеза и дизайна лекарственных препаратов.

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 , ^{15}N , ^{19}F (в том числе 2D методики), рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, которые позволяют надёжно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех экспериментальных работ, непосредственном участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении учёных степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Сагитовой Е.Ф. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по разработке на основе пуш-пульных этенилпирролов эффективных методов синтеза функционализированных линейно связанных и конденсированных пиррольных систем, таких как бипирролы, пирролил-пиридины, пирролопиразины, пирролизины, что имеет существенное значение для химии гетероциклических соединений.

На заседании 03 октября 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Сагитовой Е.Ф. учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 - органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 21, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., профессор

Учёный секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

05.10.2017



Станкевич В.К.

Арбузова С.Н.