

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 24 апреля 2018 г. № 6

О присуждении **Щербаковой Виктории Сергеевне**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Замещенные пирролы на основе кетонов и дигалогенэтано́в: синтез и аспекты реакционной способности» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 20 февраля 2018 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 Щербакова Виктория Сергеевна, 1989 года рождения, в 2012 г. окончила ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

С 01 октября 2012 г. по 14 декабря 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 непредельных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Иванов Андрей Викторович, директор ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (г. Москва), химический факультет, кафедра органической химии, профессор;

2. Трусова Марина Евгеньевна, доктор химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск), исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, заместитель директора по развитию,

дали положительные отзывы.

Ведущая организация ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН (г. Новосибирск) в своём положительном заключении, подписанном д.х.н., профессором РАН Волчо Константином Петровичем, главным научным сотрудником лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН, отметила, что главное достижение диссертанта заключается в создании нового селективного метода синтеза широкого ряда замещенных пирролов из доступных кетонов в системе

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{KOH}/\text{DMCO}$ с использованием дигалогенэтанов, в качестве синтетических эквивалентов ацетилена, что позволяет избежать применения взрывоопасного ацетилена. Автором получены интересные результаты при проведении реакции Фаворского и Кневенагеля, синтезированные соединения могут рассматриваться как перспективные мономеры и строительные блоки для тонкой органической химии. Автором внесен заметный вклад в химию пирролов и ацетиленовых соединений. Достоверность и новизна основных выводов диссертации не вызывает сомнения. Они получены на большом объеме новых экспериментальных данных, воспроизводимых и согласующихся между собой.

Замечания и вопросы по диссертации носят технический характер и касаются применения в работе неудачных речевых оборотов, сбоем нумерации соединений на 14 странице диссертации и некоторой неясности фраз в экспериментальной части.

Диссертация Щербаковой В.С. является научно-квалификационной работой, представляющей значительный теоретический и практический интерес и полностью соответствующей требованиям ВАК РФ (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013, №842), а ее автор – Щербакова Виктория Сергеевна заслуживает присвоения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 9 работ; **5 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в журнале «Известия академии наук. Серия химическая», 2 стр.; 2 статьи в журнале «Журнал органической химии», по 2 и 4 стр.; 1 статья в журнале «Tetrahedron», 5 стр; 1 статья в журнале «Beilstein J. Org. Chem», 5 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 разработке новых препаративно значимых вариантов классической реакции Трофимова на основе реакции кетонов с синтетическими предшественниками ацетилена – дигалогенэтанами, а также расширению границ применимости пирролов за счет их превращения в новые функционализированные пирролы – перспективные мономеры и строительные блоки для тонкого органического синтеза.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Trofimov, B.A. Expedient one-pot synthesis of pyrroles from ketones, hydroxylamine and 1,2-dichloroethane / B.A. Trofimov, A.I. Mikhaleva, A.V. Ivanov, V.S. Shcherbakova, I.A. Ushakov // Tetrahedron. – 2015. – V. 71. – P. 124-128.

2. Ivanov, A.V. 2-(1-Hydroxypropyn-2-yl)-1-vinylpyrroles: the first successful Favorsky ethynylation of pyrrolocarbaldehydes / A.V. Ivanov, V.S. Shcherbakova, I.A. Ushakov, L.N. Sobenina, O.V. Petrova, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov // Beilstein J. Org. Chem. – 2015. – V. 11. – P. 228-232.

3. Собенина, Л.Н. Первый пример этинилирования пирролкарбальдегидов по Фаворскому: синтез 1-(1-метилпиррол-2-ил)-2-пропин-1-ола / Л.Н. Собенина, О.В. Петрова, Д.Н. Томилин, А.В. Иванов, В.С. Щербакова, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51. – С. 57-58.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Молчанова А.П. (Санкт-Петербургский государственный университет); д.х.н., проф. Одинокова В.Н. (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа); д.х.н., чл.-корр. РАН Ананикова В.П. и к.х.н. Галкина К.И. (Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва); д.х.н., проф. Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет (Национально-исследовательский университет), г. Челябинск); к.х.н. Малыхина В.В. (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск); д.х.н., доц. Краснокутской Е.А. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет); д.х.н., проф. РАН Адонина Н.Ю. (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск); д.х.н., проф. Юсубова М.С. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет); д.х.н., проф. Дильмана А. Д. (Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва).

В отзывах отмечается, что Щербакова В. С. выполнила большую, содержательную и интересную работу на хорошем экспериментальном уровне, сделанные выводы достаточно полно отражают содержание работы. Автором разработан новый, удобный в препаративном плане, безопасный, однореакторный метод синтеза широкого ряда замещенных пирролов, исходя из кетонов, гидроксилamina и дихлорэтана в системе КОН/ДМСО. В работе продемонстрированы синтетические возможности *N*-замещенных пирролкарбальдегидов в реакциях Фаворского и Кневенагеля. Исследование имеет высокую научную ценность, а его результаты вносят существенный вклад в развитие органического синтеза. Апробация работы отмечена участием в конференциях различного уровня.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся некоторых экспериментальных подробностей, в частности, условий получения пирролов по модифицированному методу, неточностей в формулировках, стилистических недочетов.

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:

– разработан новый селективный метод синтеза широкого ряда замещенных пирролов из доступных кетонов в системе

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{KOH}/\text{DMCO}$ с использованием дигалогенэтанов (1,2-дихлор- и 1,2-дибром-) в качестве синтетических эквивалентов ацетилена;

– показано, что реакция Фаворского при использовании оригинальной реакционной среды $\text{NaOH}/\text{этанол}/\text{DMCO}$ может успешно использоваться для синтеза вторичных ацетиленовых спиртов из *N*-замещенных пиррол-2-карбальдегидов;

– представлен первый пример конденсации ацетиленового спирта пиррольного ряда с *NH*-пирролом с получением первого представителя ряда дипиррометанов, функционализированных одновременно терминальными тройной и двойной связью;

– на основе реакции Кневенагеля впервые осуществлен стереоселективный синтез ранее неизвестных (*2E*)-3-(*N*-винилпиррол-2-ил)акриловых кислот из *N*-винилпиррол-2-карбальдегидов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– разработанный метод синтеза замещенных пирролов из доступных кетонов в системе $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{KOH}/\text{DMCO}$ с использованием дигалогенэтанов в качестве синтетических эквивалентов ацетилена вносит значительный вклад в химию пиррола;

– изучена применимость модифицированного метода синтеза для получения *N*-винилпирролов;

– исследовано поведение функционализированных *N*-винилпиррол-2-карбальдегидов в реакциях Фаворского и Кневенагеля.

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

– создан селективный одnoreакторный метод синтеза *NH*-пирролов на основе модифицированной реакции Трофимова из кетонов и солянокислого гидроксилamina в суперосновной системе KOH/DMCO с заменой взрывоопасного ацетилена на более безопасные и удобные в использовании дигалогенэтаны;

– исследована возможность реализации данного подхода на примере различных дигалогенэтанов;

– получает дальнейшее развитие новый способ синтеза пропаргиловых спиртов, содержащих в своем составе терминальный ацетиленовый фрагмент и гидроксильную группу;

– получены ранее неизвестные (*2E*)-3-(*N*-винилпиррол-2-ил)акриловые кислоты – перспективные мономеры и строительные блоки для тонкого органического синтеза.

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 дальнейшим развитием эффективных подходов к синтезу пиррольных систем

на основе основно-каталитических реакций кетонов (через кетоксимы) с синтетическими эквивалентами ацетилена;

– для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные физико-химические методы анализа: ЯМР ^1H , ^{13}C (в том числе 2D методики), 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 ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Щербаковой В.С. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой разработан новый препаративно значимый вариант классической реакции Трофимова на основе реакции кетонов с синтетическими предшественниками ацетилена – дигалогенэтанами, а также изучению синтетического потенциала N-замещенных пирролкарбальдегидов в реакциях Фаворского и Кневенагеля, что имеет существенное значение для химии гетероциклических соединений.

На заседании 24 апреля 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Щербаковой В. С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 человек, из них 17 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 - органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 31 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 26, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета
академик

Учёный секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

26.04.2018



Трофимов Б.А.

Арбузова С.Н.