

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Дильман А.Д. (председатель), д.х.н., проф. Злотин С. Г., д.х.н., проф. Веселовский В.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Мелехиной Валерии Григорьевны «Фотоциклизация дигетарилэтенов с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов»**, (научный руководитель – д.х.н., проф. Краюшкин М.М.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Мелехиной В.Г. «Фотоциклизация дигетарилэтенов с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов», посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Фотохимические реакции широко применяются в тонком органическом синтезе и промышленности для получения веществ, которые сложно, а зачастую и невозможно синтезировать с помощью традиционных химических превращений. В последнее время они активно используются для создания практически важных материалов и устройств различного назначения, таких, например, как элементов оптической памяти, молекулярных переключателей, солнечных батарей и т.д. В этой связи поиск новых «точек роста» для экологически чистых фотохимических процессов с целью создания новых полифункциональных материалов, а также разработка управляемых светом препаративных методов синтеза сложных органических молекул являются актуальными задачами на стыке современной органической химии и фотохимии.

Ранее в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН было показано, что УФ-облучение соединений I, содержащих двойную связь с

вицинальными ацильным и фурановым циклом (3-фуран-2-илпропеноовый фрагмент) приводит к их рециклации и образованию флуоресцирующих продуктов II, которые представляют интерес в качестве элементов оптической памяти. Подобная фотоциклизация, хотя и позволила решить ряд прикладных проблем, тем не менее в силу ряда недостатков, не стала общим методом синтеза поликонденсированных продуктов. В связи с этим, представлялось целесообразным продолжить поиск процессов, которые с одной стороны могли бы стать общим удобным методом синтеза поликонденсированных фотопродуктов, а с другой стороны – обеспечить синтез соединений, перспективных как для устройств оптической памяти, так и для других целей.

Наше внимание привлекли tandemные реакции 6π -электроциклической фотоциклизации/эlimинирования 1,2-диарилэтенов (терариленов), содержащих при реакционном центре гидроксильную группу в качестве заместителя. УФ-облучение таких соединений сопровождается отщеплением воды и образованием поликонденсированных продуктов с бензольным “кором”. Учитывая обширную комбинаторику, связанную с наличием самых разнообразных фрагментов в исходных структурах, можно говорить о возможности разработки на основе фотоциклизации общего эффективного метода синтеза функционально замещенных полиароматических (гетероароматических) соединений. В литературе известны всего лишь несколько примеров подобной реакции с частными подходами к получению исходных гидроксилсодержащих веществ.

Целями диссертационного исследования являлись:

- разработка общих подходов к синтезу дигетарилэтенов (терариленов) с гидроксильными группами у реакционного центра;
- изучение поведения этих веществ при УФ-облучении и создание препартивного метода получения поликонденсированных продуктов;
- исследование практического потенциала полученных соединений.

Новизна и практическая важность работы заключаются в разработке общих подходов к синтезу дигетарилэтенов с азотсодержащими “мостиками” и гидроксильными группами у реакционного центра с помощью

трехкомпонентных конденсаций с участием арилглиоксалей. Был предложен метод синтеза неизвестных ранее 1,2-дикетонов с 3-гидроксиран-4-оновым фрагментом, открывающий доступ к терариленам с различными гетероциклическими фрагментами. Изучено взаимодействие *N*-(2-арил)-1-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2Н-пиран-3-ил)-оксоэтил)ацетамидов с аминами и предложен метод синтеза неизвестных ранее производных пирроло[3,4-*b*]пиридин-4,5-дионов.

Исследовано поведение синтезированных дигетарилэтенов при УФ-облучении. Показано, что фотоциклизация терариленов, содержащих 1,3,5-гексатриеновые системы и гидроксильные группы у реакционных центров, является селективным препаративным методом синтеза полициклических ароматических соединений. Обнаружена неожиданная фотохимическая трансформация производных имидазола, содержащих 5-гидрокси-2-метил-4Н-пиран-4-оновый фрагмент. Разработан метод синтеза неизвестных ранее имидазо[1.5-*a*]пиридин-5,8-дионов.

Проведены исследования спектрально-флуоресцентных свойств синтезированных дигетарилэтенов. Продемонстрировано, что как исходные терарилены, содержащие кумариновые фрагменты, так и продукты их фотоциклизации являются флуоресцентами. Установлена фотоиндуцированная флуоресценция производных имидазол-2-онов, содержащих в своей структуре фрагменты 4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-она и 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона, в то время как исходные терарилены не обладали люминесценцией, что свидетельствует об их перспективности в качестве элементов оптической памяти.

Показано, что ряд терариленов с пиррольным и 4,5,6,7-тетрагидроиндолльным мостиками являются ингибиторами протеинкиназ и проявляют антибактериальные свойства.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения,

рентгеноструктурного анализа. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по синтезу и фотоциклизации 1,3,5-гексатриеновых систем с уходящими группами при реакционном центре. Соискатель самостоятельно выполняла описанные в диссертации химические эксперименты, устанавливала строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывала и интерпретировала полученные результаты. Диссертантка также осуществляла апробацию работ на конференциях и выполняла подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 14 публикации. Из них **6 статей в журналах, включенных в международные базы цитирования Scopus и Web of Science** (5 из которых по теме диссертации), 8 тезисов на всероссийских и международных конференциях (все по теме диссертации)

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Фотоциклизация дигетарилэтенов с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов» Мелехиной В.Г. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Мелехиной В.Г. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф., зав. каф. органической химии Ненайденко В.Г., химический факультет МГУ им. М. В.

Ломоносова и д.х.н., проф., с.н.с. Ходонов А.А. отдела биокатализа и физической химии биопроцессов Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Мелехиной В.Г. по теме «Фотоциклизация дигетарилэтенов с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов» принято 22 октября 2019 года на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Дильман А.Д.

Дильман
Злотин
Веселовский

д.х.н., проф. Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Веселовский В.В.

Подписи д.х.н., проф. Дильмана А.Д., д.х.н., проф. Злотина С. Г., д.х.н., проф. Веселовского В.В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН д.х.н.

И. К. Коршевец

22 октября 2019

