

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Милютина Константина Вячеславовича на тему «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

В последние десятилетия УФ-индуцированные процессы вызывают большой интерес в связи с широким разнообразием их применения в науке и технике. Фотохимические реакции могут приводить к образованию сложных полифункциональных соединений, образующихся из легкодоступных исходных материалов. Кроме того, во многих случаях отсутствие дополнительных реагентов делает эти фотопревращения важными в контексте зеленой химии. Таким образом, разработка новых синтетических методов, основанных на региоспецифичных фотохимических процессах, является актуальной проблемой современной органической химии.

Диссертационная работа Милютина Константина Вячеславовича посвящена изучению фотохимических свойств 2-замещенных производных 3-гидроксипиран-4-онов и разработка на их основе фотохимических методов синтеза новых гетероциклических соединений.

Научная новизна и практическая значимость представленной работы определяется тем, что автор впервые:

1. Установил, что разнообразные производные алломальтола под действием УФ-света претерпевают ESIPT-индуцированное сжатие пиран-4-онового цикла с образованием нестабильного α -гидрокси-1,2-дикетонного интермедиата. При этом впервые показана возможность последующей внутримолекулярной циклизации с участием различных функциональных групп в составе боковой цепи, что позволяет получить большой массив полифункциональных гетероциклических продуктов.

2. Изучил фотохимические свойства алломальтолсодержащих терариленов с некоторыми азольными и азиновыми мостиковыми фрагментами. Впервые обнаружено, что для таких систем под действием УФ-света возможно одновременное протекание двух фотопроцессов: 6π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и фотохимического сужения пиранонового цикла. Обнаружено, что терарилены, содержащие пиразольный фрагмент подвергаются исключительно фотоиндуцированному сжатию пиранонового кольца, в то время как для 1,3,5-гексатриеновых систем с пиримидиновыми мостиками практически полностью реализуется реакция 6π -электроциклизации с последующим сигматропным сдвигом.

3. Разработал новые региоспецифичные методы синтеза полиароматических гетероциклических систем, связанного с протеканием ESIPT-процесса, путем модификации структуры исходных соединений и введением различных модуляторов.

4. Показал интересную возможность использования терариленов с оксазолоновым и пиррольным мостиковыми фрагментами в качестве фотогенераторов сильных кислот, которые могут быть использованы для таргетной фототерапии и создания управляемых лекарственных средств.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов исследования органических соединений (спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , в том числе применением методов двумерной ЯМР-спектроскопии, ИК- и УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения,

рентгеноструктурный анализ). Таким образом, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Материал работы представлен в 9 публикациях в высокорейтинговых журналах (WoS и Scopus).

По автореферату диссертации имеется несколько замечаний и вопросов:

1. В автореферате нет расшифровки ESIPT-процесса
2. Нет данных по квантовому выходу реакций
3. Упомянутый на стр.13 иодид холина не является НПВС.
4. Как было доказано региоселективное образование фенилгидразона (8).
5. Как вы объясняете образование бензимидазольных производных (19), с учетом того, что алломальтолы можно рассматривать в качестве скрытых 1,2-дикарбонильных соединений которые могут реагировать с *o*-фенилендиаминами с образованием хиноксалиновых производных?

6. Как по вашему мнению, почему не идет дальнейшая циклизация бензимидазолов (19) по положению 3 алломальтольного цикла.

7. Изучалось ли влияние растворителя на соотношение фотопродуктов при проведении фотохимической реакции соединений (55)?

8. Как по вашему мнению будут вести себя в условиях фотохимических превращений алломальтолсодержащие терарилены с изоксазольным мостиковым фрагментом? Предпринимались ли попытки их синтеза из соединений (52)?

9. В работе для проведения фотохимических реакций используются различные растворители. Связано ли это исключительно с растворимостью исходных соединений?

Указанные замечания не затрагивают основного содержания работы и не снижают общей высокой положительной оценки.

По своей научной новизне и актуальности полученных результатов представленная диссертационная работа Милютина Константина Вячеславовича на тему «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» в полной мере соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Милютин Константин Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Дата оформления отзыва: «16» Ноября 2023 г.

к.х.н., руководитель лаборатории новых медицинских материалов и технологий НОПЦ
ГЛТ ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России
443099, Российская Федерация, г. Самара, ул. Чапаевская, 89

a.v.sokolov@samsmu.ru

+79276574226

Андрей Владимирович Соколов

Подпись А.В.Соколова заверяю:

