

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр
Российской академии наук»
(ФИЦ КазНЦ РАН)**

ул. Лобачевского, д. 2/31, Казань, 420111
для писем: а/я 261, Казань, 420111
тел. (843) 292-75-97, 231-90-00
факс (843) 292-77-45

e-mail: presidium@knc.ru; <http://www.knc.ru>
ОКПО 33859469, ОГРН 1021602842359,
ИНН/КПП 1655022127/165501001

18.09.2025 № 17300/04-12-514

на № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета 24.1.092.01 на базе ФГБУН
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук
академику РАН Егорову М.П.

Уважаемый Михаил Петрович!

В ответ на запрос диссертационного совета 24.1.092.01 на базе ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» ведущей организацией по диссертации Гришина Сергея Сергеевича на тему: «Синтез 5- и 6-членных N-гетероциклов с участием электрического тока: процессы создания связей C-C и C-гетероатом» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Обсуждение диссертационной работы предполагается в лаборатории Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

**Директор ФГБУН «ФИЦ «Казанский научный
центр РАН», член-корреспондент РАН**

А.А. Калачев

Сведения о ведущей организации

по диссертации Гришина Сергея Сергеевича на тему: «Синтез 5- и 6-членных N-гетероциклов с участием электрического тока: процессы создания связей C-C и C-гетероатом» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Полное и сокращенное наименование организации	Почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	Сведения о лице, утвердившем отзыв		
		Фамилия, Имя, Отчество	Ученая степень	Должность
		Калачев Алексей Алексеевич	доктор физико-математических наук	директор
		Структурное подразделение, готовящее отзыв		
		лаборатория Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»		
ФГБУН «ФИЦ КазНЦ РАН»	420111, Российская Федерация, Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 261 Телефон: +7(843) 231-90-00 Эл. почта: presidium@knc.ru Сайт: https://knc.ru/	Сведения о лицах, подготовивших отзыв		
		Газизов Альмир Сабирович	доктор химических наук	ведущий научный сотрудник
		Основные публикации работников ведущей организации по теме диссертации за последние пять лет		
		1. Kuznetsova, E. A.; Rysaeva, R. R.; Smolobochkin, A. V.; Gazizov, A. S. ; Gerasimova, T. P.; Gerasimova, D. P.; Lodochnikova, O. A.; Morozov, V. I.; Vatsadze, S. Z.; Burilov, A. R.; et al. Hypervalent Sulfur Derivatives as Sulfenylating Reagents: Visible-Light-Mediated Direct Thiolation of Activated C(Sp ²)-H Bonds with Dihalosulfuranes. <i>Org. Lett.</i> 2024 , 26 (20), 4323–4328.		
		2. Charushin, V. N.; Verbitskiy, E. V.; Chupakhin, O. N.; Vorobyeva, D. V.; Gribov, P. S.; Osipov, S. N.; Ivanov, A. V.; Martynovskaya, S. V.; Sagitova, E. F.; Dyachenko, V. D.; et al. The Chemistry of Heterocycles in the 21st Century. <i>Russ. Chem. Rev.</i> 2024 , 93 (7), RCR5125.		
3. Gazizov, A. S. ; Kuznetsova, E. A.; Kamaletdinov, A. Z.; Smolobochkin, A. V.; Lodochnikova, O. A.; Gerasimova, D. P.; Burilov, A.				

- R.; Pudovik, M. A. The “cobra effect” in the imidazolinone series: how a donor can disable the nucleophilicity. *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 4550-4558, doi:10.1039/D3QO00580A.
4. **Gazizov, A. S.**; Rizbayeva, A. V.; Vatsadze, S. Z.; Burilov, A. R.; Sinyashin, O. G.; Alabugin, I. V. “Stereo-electronic Deprotection of Nitrogen”: Recovering Nucleophilicity with a Conformational Change. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 6868—6877, doi:10.1021/acs.joc.3c00161.
5. Kuznetsova, E. A.; Smolobochkin, A. V.; Rizbayeva, T. S.; **Gazizov, A. S.**; Voronina, J. K.; Lodochnikova, O. A.; Gerasimova, D. P.; Dobrynin, A. B.; Syakaev, V. V.; Shurpik, D. N.; et al. Diastereoselective intramolecular cyclization/Povarov reaction cascade for the one-pot synthesis of polycyclic quinolines. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 5515—5519, doi:10.1039/D20B01031C.
6. Rizbayeva, T.; Smolobochkin, A.; **Gazizov, A. S.**; Voronina, J.; Syakaev, V. V.; Strel'nik, A. G.; Litvinov, I.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. One-Pot Synthesis of Novel Functionalized Fused Pyridine Derivatives via Consecutive Pyrrolidine Ring-Closure/Ring-Opening/Formal Aza-Diels—Alder Reactions. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 11350-11361, doi:10.1021/acs.joc.2c00827.
7. Turmanov, R. A.; Smolobochkin, A. V.; **Gazizov, A. S.**; Rizbayeva, T. S.; Zapylnik, D. D.; Voronina, J. K.; Voloshina, A. D.; Syakaev, V. V.; Kurenkov, A. V.; Burilov, A. R.; et al. Enaminemediated Mannich reaction of cyclic N, O -acetals and amido acetals: the multigram synthesis of pyrrolidine alkaloid precursors. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 7105-7111, doi:10.1039/D20B01276F.
8. Chugunova, E. A.; **Gazizov, A. S.**; Burilov, A. B. 1,2,5-Oxadiazines and 1,2,5-Thiadiazines. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV*; Elsevier, **2022**; pp. 345-362.
9. Smolobochkin, A. V.; **Gazizov, A. S.**; Voronina, J. K.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. A. Highly Diastereoselective Synthesis of 2-Arylpyrrolidine Derivatives via the Crystallization-induced Diastereomer Transformation. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202100687, doi:10.1002/ajoc.202100687.
10. Смолобочкин, А. В.; Газизов, А. С.; Бурилов, А. Р.; Пудовик, М. А.; Синяшин, О. Г. Успехи в синтезе гетероциклов, содержащих эндоциклический мочевиный фрагмент. *Усп. хим.* **2021**, *90*, 395—417, doi:10.1070/RCR4988.
11. Smolobochkin, A. V.; **Gazizov, A. S.**; Turmanov, R. A.; Abdullaeva, D. S.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. A. N-Phosphorylated Pyrrolidines: An Overview of Synthetic Approaches. *Synthesis (Stuttg.)* **2020**, *52*, 2162—2170, doi:10.1055/s-0039-1690889.
12. Smolobochkin, A. V.; Turmanov, R. A.; **Gazizov, A. S.**; Voloshina, A. D.; Voronina, J. K.; Sapunova, A. S.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. A. One-pot imination / Arbuzov reaction of 4-aminobutanol derivatives: Synthesis of 2-phosphorylpyrrolidines and evaluation of anticancer activity. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131369, doi:10.1016/j.tet.2020.131369.
13. Smolobochkin, A. V.; **Gazizov, A. S.**; Otegen, N. K.; Voronina, J. K.; Strel'nik, A. G.; Samigullina, A. I.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. A. Nucleophilic Cyclization/Electrophilic Substitution of (2,2-Dialkoxyethyl)ureas: Highly Regioselective Access to Novel 4-(Het)arylimidazolinones and Benzo[d][1,3]diazepinones. *Synthesis (Stuttg.)* **2020**, *52*, 3263-3271, doi:10.1055/s-0040-1707864.
14. **Gazizov, A. S.**; Smolobochkin, A. V.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. A. 3-Ylidene-1- pyrrolines: Synthesis, reactions and perspectives. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152371, doi:10.1016/j.tetlet.2020.152371.

15. Chugunova, E.; Gazizov, A.; Islamov, D.; Burilov, A.; Tulesinova, A.; Kharlamov, S.; Syakaev, V.; Babaev, V.; Akylbekov, N.; Appazov, N; et al. The Reactivity of Azidonitrobenzofuroxans towards 1,3-Dicarbonyl Compounds: Unexpected Formation of Amino Derivative via the Regitz Diazo Transfer and Tautomerism Study. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 9646, doi:10.3390/ijms22179646.

в.н.с. лаб. Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
д.х.н., проф. АН РТ



Газизов А.С.

Директор ФГБУН
«ФИЦ Казанский научный центр РАН»,
член-корреспондент РАН



А.А. Калачев

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр РАН»
д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН,
А.А. Калачев
«13» мая 2025 г.

Отзыв ведущей организации
на диссертационную работу Гришина Сергея Сергеевича
«Синтез 5- и 6-членных N-гетероциклов с участием электрического тока: процессы
создания связей С-С и С-гетероатом»
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность темы исследования. Азотсодержащие гетероциклические соединения на протяжении многих лет являются объектом неизменного интереса химиков-органиков, что обусловлено широчайшими возможностями их практического применения – от лекарственных препаратов до новых материалов. К настоящему моменту разработано множество подходов к синтезу этих соединений, основанных на использовании самых разнообразных исходных субстратов. Тем не менее, исследования, направленные на создание новых методов получения азотсодержащих соединений, до сих пор остаются одним из важнейших направлений современной органической химии. При этом фокус этих исследований все чаще направлен на создание подходов, основанных на принципах «зелёной» химии и атом-экономичности – приоритет смещается в пользу методов, позволяющих получать целевые соединения из структурно простых предшественников наиболее эффективным и экономичным способом.

Весьма перспективным и бурно развивающимся в последние годы подходом к решению этой задачи является электрохимический синтез. Использование электрического тока для осуществления редокс-превращений имеет целый ряд преимуществ по сравнению с «классическим» органическим синтезом. Одним из таких немаловажных достоинств является возможность активации $C(sp^3)$ -Н связей, и, соответственно, отсутствие необходимости во введении в структуру исходного субстрата сложных функциональных групп для проведения желаемого превращения. Отметим, что несмотря на значительный прогресс в этой области, в ней все еще имеется ряд нерешенных задач. В частности, одной из проблем при создании электрохимических методов модификации $C(sp^3)$ -Н связей является селективность многостадийных процессов окисления/конденсации при использовании реагентов со множеством $C(sp^3)$ -Н связей. Тем не менее, применение электрохимических методов и подходов в синтезе азотсодержащих гетероциклических соединений вызывает большой интерес.

С учетом этого, диссертационная работа Гришина Сергея Сергеевича, имеющая целью разработку новых электрохимических методов синтеза *N*-гетероциклических соединений, включающих образование связей С-С и С-гетероатом, безусловно, **является актуальной и практически значимой.**

Структура диссертационной работы и её содержание. Диссертационная работа изложена на 271 странице машинописного текста и построена традиционно; включает в себя введение, три главы – литературный обзор (первая глава), обсуждение результатов (вторая глава), экспериментальная часть (третья глава), выводы, список сокращений и условных обозначений и весьма солидный список литературы (326 библиографических ссылок).

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, охарактеризована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представленный литературный обзор (Глава 1), озаглавленный «Простые эфиры как строительные блоки для синтеза и модификации *N*-гетероциклов», разделен на три основные части. В первой части автор рассматривает известные на настоящий момент подходы к синтезу азотсодержащих гетероциклов, основанные на реакциях циклизации с использованием простых эфиров в качестве субстратов. Две оставшиеся части посвящены описанию существующих методов *C*- и *N*-функционализации азотсодержащих гетероциклов простыми эфирами. В целом, литературные данные представлены весьма подробно, достаточно полно отражают текущее состояние исследований в этой области химии и позволяют сделать обоснованное заключение о новизне и актуальности выбранного автором направления исследования.

Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов. Первоначально автором была изучена электрохимическая окислительная реакция Поварова с использованием циклических простых эфиров (тетрагидрофуран, тетрагидропиран) в качестве предшественников электроноизбыточных алкенов. В ходе проведенных исследований автором было обнаружено, что эта реакция приводит к образованию полициклических соединений – производных тетрагидрохинолина, аннелированных с тетрагидрофурановым или тетрагидропирановым циклом. Было показано, что реакция протекает с довольно высокой диастереоселективностью, приводя к преимущественному образованию *транс*-изомеров. Отдельно отметим, что автором фактически было разработано две методики проведения этой реакции – с использованием предварительно синтезированных *N*-арилиминов, и с получением этих же иминов *in situ* из замещенных анилинов и бензальдегидов. Кроме того, была проведена серия модельных экспериментов, изучены электрохимические свойства субстратов и на основании полученных данных предложен возможный механизм реакции.

Своеобразным продолжением этих работ является изученное автором свободно-радикальное присоединение тетрагидрофурана к тем же *N*-арилиминам в присутствии инициатора радикальной реакции. В результате проведенных исследований было обнаружено, что эта реакция приводит к образованию смеси диастереомерных β-амино-

эфиров, при этом наилучшим инициатором процесса оказался *трет*-бутилгидропероксид. Таким образом, автор продемонстрировал возможность управления направлением реакции путем выбора метода активации С-Н связи простого эфира.

На следующем этапе исследований автором было изучено взаимодействие винилазидов и бензиламинов под действием электрического тока. В ходе выполнения работ было показано, что продуктами этой реакции являются 1,2,4-тризамещенные имидазолы. С привлечением данных циклической вольтамперометрии, а также результатов модельных экспериментов автором был предложен возможный механизм этого процесса, включающий в себя образование 2*H*-азирина из винилазида в качестве одной из ключевых стадий.

В ходе дальнейшей работы автором было обнаружено, что электрохимическая трехкомпонентная реакция пиридин-2-карбоксальдегидов, бензиламинов и тиоцианата аммония приводит к образованию 1-цианоимидазо[1,5-*a*]пиридинов – несколько неожиданный результат, учитывая, что использование неорганических тиоцианатов в качестве источника цианид-анионов встречается довольно редко. Проведенная оптимизация условий реакции и расширение ряда используемых субстратов позволили автору получить целый ряд целевых имидазо[1,5-*a*]пиридинов. Так же, как и в предыдущих случаях, автором были проведены дополнительные исследования, нацеленные на установление возможного механизма обнаруженного превращения. На основе полученных данных предположено, что ключевыми стадиями процесса являются электрохимическое окисление роданид-аниона до цианид-аниона и его последующее взаимодействие с имином, образующимся *in situ* из пиридин-2-карбоксальдегида и бензиламина.

Наконец, автором было установлено, что замена бензиламина на эфиры α -аминокислот в этой реакции приводит к образованию 1-цианоимидазо[1,5-*a*]пиридин-3-карбоксилатов, имидазо[1,5-*a*]пиридин-1-карбонитрилов или 4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиазин-1-карбонитрилов. При этом направление реакции и структура продукта зависят от наличия α -заместителя в эфире аминокислоты: при его отсутствии основными продуктами реакции являются 1-цианоимидазо[1,5-*a*]пиридин-3-карбоксилаты, наличие же арильного либо алкильного заместителя приводит к образованию имидазо[1,5-*a*]пиридин-1-карбонитрилов и 4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиазин-1-карбонитрилов. С привлечением данных циклической вольтамперометрии, результатов модельных экспериментов и данных квантово-химических расчетов был предложен механизм, объясняющий образование этих продуктов.

Необходимо подчеркнуть, что для большинства синтезированных соединений (тетрагидрофуран- и тетрагидропиран-замещенных тетрагидрохинолинов, цианоимидазо[1,5-*a*]пиридинов, 4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиазин-1-карбонитрилов) была протестирована фунгицидная активность в отношении растительных патогенных грибов различных таксономических классов. Примечательно, что целый ряд протестированных соединений продемонстрировал активность, превышающую активность препарата сравнения – широко используемого фунгицида Триадимефона.

Таким образом, в результате проведенного исследования автору удалось успешно достичь поставленной цели работы – им были разработаны методы синтеза нескольких классов азотсодержащих гетероциклических соединений, основанные на электрохимической активации $C(sp^3)$ -Н связей циклических простых эфиров, а также процессах конденсации, циклизации и окисления с образованием связей С-С и С-гетероатом.

В третьей главе – экспериментальной части – приведены дополнительные сведения о ходе оптимизации условий описываемых реакций, методики проведения модельных экспериментов, методики синтеза всех соединений и данные физико-химических методов, подтверждающие их структуру. Отдельно отметим весьма большой объем этой главы. Как методики экспериментов, так и описания используемых приборов представлены подробнейшим образом, что не может не вызывать одобрения.

Научная новизна проведенной работы не вызывает сомнений. Автором впервые изучено взаимодействие *N*-арил- и *N*-гетероарилиминов, как предварительно синтезированных, так и получаемых *in situ*, с целым рядом субстратов (циклические простые эфиры, неорганические тиоцианаты) под действием электрического тока. Изучено влияние структуры субстратов и условий реакций на их синтетический результат, проведено подробное исследование возможных механизмов изученных превращений, обнаружены новые, ранее неизвестные направления этих реакций. В частности, впервые показано, что циклические простые эфиры, которые ранее рассматривались, главным образом, как среда для проведения реакций, в процессе электролиза образуют эфиры енолов – эффективные диенофилы; впервые продемонстрирована возможность применения системы NH_4SCN /электрический ток для введения нитрильной группы в гетероциклический фрагмент. Установлено, что на направление трехкомпонентной реакции пиридин-2-карбоксальдегидов, эфиров α -аминокислот и роданида аммония ключевое влияние оказывает структура эфира: использование эфиров глицина приводит исключительно к образованию 1-цианоимидазо[1,5-*a*]пиридин-3-карбоксилатов, при наличии же у α -атома углерода алкильного либо арильного заместителя основными продуктами являются 4-оксо-4Н-пиридо[1,2-*a*]пиазин-1-карбонитрилы и 3-алкил- или 3-арилимидазо[1,5-*a*]пиридин-1-карбонитрилы.

С использованием полученных результатов разработаны электрохимические методы синтеза нескольких классов азотсодержащих гетероциклических соединений: производных тетрагидрохинолина, 1-цианоимидазо[1,5-*a*]пиридинов, 4-оксо-4Н-пиридо[1,2-*a*]пиазин-1-карбонитрилов. Кроме того, впервые изучено взаимодействие винилазидов и бензиламинов под действием электрического тока и разработан новый метод синтеза 1,2,4-замещенных имидазолов. Отдельно отметим разработанный автором метод синтеза β -аминоэфиров, основанный на взаимодействии *N*-арилиминов с тетрагидрофураном в присутствии *трет*-бутилгидропероксида.

Изучена фунгицидная активность синтезированных тетрагидрохинолинов, имидазо[1,5-*a*]пиридин-1-карбонитрилов и 4-оксо-4Н-пиридо[1,2-*a*]пиазин-1-карбонитрилов в отношении фитопатогенных грибов, наносящих ущерб сельскому хозяйству и

растениеводству. Установлено, что активность ряда полученных соединений превышает активность известного фунгицида – Триадимефона. Таким образом, синтезированные соединения заслуживают дальнейшего изучения и представляют значительный интерес с точки зрения создания средств защиты растений. С учетом этого, представляется несомненной **практическая значимость** представленной работы.

Степень обоснованности и достоверности. Диссертационная работа Гришина Сергея Сергеевича является цельным, завершённым исследованием, выполненным на высоком научном уровне и имеющим практическую значимость. Результаты работы убедительны, являются достоверными и не вызывают сомнения. Они базируются на качественном экспериментальном материале, обеспеченном широким и квалифицированным использованием большого арсенала физических методов, применяемых в органической химии. Структуры синтезированных соединений были установлены с привлечением современных физических методов анализа – ^1H , ^{13}C , ^{15}N ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа. Приведённые в работе выводы полностью соответствуют полученным результатам.

Апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в ведущих международных журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также 10 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях. Кроме того, по результатам представленной работы получен патент РФ, что дополнительно подчеркивает практическую значимость работы.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения полностью отражает содержание диссертации.

К представленной на отзыв диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В ходе оптимизации условий окислительной реакции Поварова (стр. 79) автором обнаружено, что изменение соотношения тетрагидрофуран / ацетонитрил сильно влияет на выход продукта. В случае соотношения ТГФ / $\text{CH}_3\text{CN} = 8 / 2$ выход продукта **3a** при использовании предварительно полученного имида составил 74%, при получении того же имида *in situ* – 56% (таблица 1.1, № 7). При увеличении доли ацетонитрила в смеси (1 / 1) наблюдается прямо противоположная картина – выход соединения **3a** в случае предварительно полученного имида равен 56%, при получении его *in situ* – 72% (таблица 1.1, № 11). С чем, по мнению автора, может быть связано такое резкое изменение? Не говорит ли это об участии анилина либо бензальдегида в окислительно-восстановительных процессах и, соответственно, о реализации двух разных механизмов для двух- и трёхкомпонентных реакций? Изучались ли автором электрохимические свойства анилина, бензальдегида и их смеси в условиях реакции?
2. На стр. 83-84, при обсуждении возможного механизма образования тетрагидрихинолинов **3** автор постулирует образование α -алкокси-радикала **B** (схема 1.6).

Теоретически, этот нуклеофильный радикал может присоединяться по электрофильной кратной связи имина. Отметим, что именно эта реакция подробно описывается в следующем разделе диссертации, «2.2 Присоединение простых эфиров к иминам под действием *трет*-бутилгидропероксида». Наблюдались ли продукты такого присоединения в случае электрохимического синтеза? С чем, по мнению автора, может быть связано их отсутствие?

3. Обращает на себя внимание снижение выхода соединений **6** (стр. 90-92, таблица 2.2) при наличии в арильном фрагменте электроноакцепторного заместителя (вплоть до полного отсутствия искомых продуктов в случае нитрогрупп, соединения **6m,n**). К сожалению, в тексте работы автор ограничивается лишь констатацией этого экспериментального факта. Чем может быть объяснено такое влияние заместителей и как оно согласуется с предполагаемым механизмом реакции, приведенном на схеме 2.3?
4. На стр. 98-99, при обсуждении возможного механизма образования имидазолов **10** (схема 3.4) автор сообщает, что «молекулярный йод окисляет амин **9a** до имина **16**». Это предположение не вполне согласуется с проведенным автором модельным экспериментом (стр. 96 и стр. 97, схема 3.2a), в котором при обработке смеси винилазида **8a** и бензиламина **9a** молекулярным йодом наблюдалось лишь образование ацетофенона (очевидно, из винилазида), при этом о возможном окислении бензиламина йодом ничего не сообщается.
5. В ходе оптимизации условий реакции пиридин-2-карбоксальдегида **23a**, бензиламина **9a** и неорганических тиоцианатов (стр. 103) автор сообщает, что «при варьировании различных растворителей ... выход продукта **24a** не увеличился». При анализе данных, приведенных в таблице 4.1, можно убедиться, что выход при использовании ацетонитрила, ДМФА, хлорбензола и 1-бутанола не превышал 27% (таблица 4.1, № 8-11), в то время как при использовании ДМСО он составил 63% (таблица 4.1, № 7). Формально, автор прав в своем утверждении – выход действительно не увеличивался. Однако буквально в следующем предложении делается вывод о том, что «ДМСО, по-видимому, не играет первостепенную роль в процессе цианирования». Этот вывод представляется несколько неожиданным, особенно с учетом того, что при обсуждении возможного механизма реакции (стр. 108, схема 4.5) ДМСО указывается в качестве окислителя, причем в двух стадиях (окисление бензиламина **B** до имина **C** и окисление интермедиата **E** до продукта реакции **24a**). Более того, вода, выделяющаяся при восстановлении ДМСО, может играть существенную роль при окислении роданид-аниона, как это следует из механизма реакции и результатов модельного эксперимента без добавления воды (стр. 102, схема 4.2a, выход продукта 26% – ниже, чем при добавлении 1 эквивалента воды, но все же не равен нулю).
6. В работе также имеются некоторые оформительские недочёты, неудачные обороты и опечатки. В частности, неясно, в чем заключается различие между «реакция не идет» и «нет конверсии» в таблице 1.1 (стр. 79); при описании при-

бора для проведения электрохимических синтезов стоило бы указать, что использовалось в качестве источника тока (стр. 125-127); не вполне понятно, что имеется в виду под «практическим выходом» (экспериментальная часть, раздел 2.3, стр. 159 и далее); при описании методов квантово-химических расчетов (стр. 244) лучше использовать термины «структуры переходных состояний» и «мнимые частоты» вместо «переходные структуры» и «воображаемые частоты» (последнее является калькой с английского «imaginary frequency»); данные РСА (стр. 206, 235) все же скорее «получены», а не «собраны» (что также калька с англоязычного «collected»); фраза «Используя тетрагидротиофен в качестве субстрата, был выделен амин **5a**» (стр. 81) чем-то неуловимо напоминает чеховское «Подъезжая к станции, с меня слетела шляпа».

В целом, однако, количество подобных огрехов весьма невелико для работы такого объема, что несомненно можно поставить в заслугу автору. Отдельно хотелось бы отметить приведенную на стр. 8 схему 1, содержащую общий план диссертационной работы – удачная находка автора, значительно облегчающая понимание работы, взаимосвязь между её разделами и подчеркивающая целостность проведенного исследования.

Вышеуказанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации Гришина С.С., и не снижают её научной и практической значимости. Результаты диссертационной работы Гришина С.С. могут представлять интерес для фундаментальной науки и прикладных исследований в области создания новых электрохимических подходов к синтезу азотсодержащих гетероциклических соединений, а также в области разработки новых средств защиты растений такими учреждениями, как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Новосибирский государственный университет, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, а также многими другими организациями.

Заключение. Автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования.» и п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа «Синтез 5- и 6-членных *N*-гетероциклов с участием электрического тока: процессы создания связей С-С и С-гетероатом» полностью **соответствует требованиям**, установленным п.п. 9-14

Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор – Гришин Сергей Сергеевич – заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании научного семинара лаборатории Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН «6» мая 2025 г, протокол заседания № 2.

Ведущий научный сотрудник лаборатории
Элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ,
доктор химических наук
420088, РФ, г. Казань, ул. Арбузова, 8.
e-mail: agazizov@iopc.ru; телефон: +7 (843)272-73-24.



Газизов Альмир Сабирович

Заведующий лабораторией
Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ,
главный научный сотрудник,
доктор химических наук, профессор
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8;
e-mail: burilov@iopc.ru; телефон: +7(843)272-73-24 (раб.)



Бурилов Александр Романович



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420111, Российская Федерация, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31; тел. +7(843)231-90-00, e-mail: presidium@knc.ru; сайт: <https://knc.ru>