

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

## СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Митянов Виталий Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Менделеева, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Милютина Константина Вячеславовича на тему: «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) ИОХ РАН в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте  
Кандидат химических наук, доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей ФГБОУ ВО

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»




В.С. Митянов

**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертации Милютин Константин Вячеславовича  
**«Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов»**  
 по специальности 1.4.3 – Органическая химия  
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество оппонента	Митянов Виталий Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Кандидат химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РХТУ им. Д.И. Менделеева
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования
Полное наименование кафедры	Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей
Почтовый индекс, адрес организации	125047, Москва, Миусская пл., 9
Веб-сайт	<a href="https://muctr.ru">https://muctr.ru</a>
Телефон	+7(499)978-88-20
Адрес электронной почты	mitianov.v.s@muctr.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за	1.. Mityanov V.S, Podrezova A.G., Kutasevich A.V., Pytskii I.S., Khrustalev V.N. Boron Trifluoride-Mediated Synthesis of Oxazole N-oxides // ChemistrySelect. – 2022. – V. 7. – P. e202203421. 2. Kutasevich A.V., Perevalov V.P., Mityanov V.S. Recent Progress in Non-Catalytic C–H

<p>последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)</p>	<p>Functionalization of Heterocyclic N-Oxides // Eur. J. Org. Chem. – 2021. – V. 2021. – P. 357-373.</p> <p>3. Agapova Yu.K., Altukhov D.A., Timofeev V.I., Stroylov V.S., Mityanov V.S., Korzhenevskiy D.A., Vlaskina A.V., Smirnova E.V., Bocharov E.V., Rakitina T.V. Structure-based inhibitors targeting the alpha-helical domain of the Spiroplasma melliferum histone-like HU protein // Sci. Rep. – 2020. – V. 10. – P. 15128.</p> <p>4. Barachevsky V.A., Valova T.M., Venidiktova O.V., Melekhina V.G., Mityanov V.S., Krayushkin M.M., Traven V.F., Cheptsov D.A. Photochemical study of electrocyclization of 4-aryl-5-hetarylimidazolones for information optical recording // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30(3) – P. 328-331.</p> <p>5. Perevalov V.P., Mityanov V.S., Lichitsky B.V., Komogortsev A.N., Kuz'mina L.G., Koldaeva T.Yu., Miroshnikov V.S., Kutasevich A.V.. Synthesis of highly functional imidazole derivatives via assembly of 2-unsubstituted imidazole N-oxides with CH-acids and arylglyoxals // Tetrahedron. – 2020. – V. 76(8). – P. 130947.</p> <p>6. Kutasevich A.V., Efimova A.S., Sizonenko M.N., Perevalov V.P., Kuz'mina L.G., Mityanov V.S.. Unexpected Aldehyde-Catalyzed Reaction of Imidazole N-Oxides with Ethyl Cyanoacetate // Synlett. – 2020. – V. 31(2). – P. 179-182.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником ИОХ РАН (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где</p>	<p>Не являюсь</p>

ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь

 / Митянов В.С.

«27» сентября 2023 г.

Личную подпись  


**ЗАВЕРЯЮ**  
 Ученый секретарь  
 РХТУ им. Д.И. Менделеева  
 /Н.А. Макаров /  
 20\_\_ г.



19 ОКТ 2023

**Отзыв официального оппонента Митянова Виталий Сергеевича  
по диссертационной работе Милютин Константин Вячеславовича  
«Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов»  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 1.4.3. – «Органическая химия»**

Представленная работа посвящена изучению фотохимических свойств такого безусловно интересного класса соединений, как 3-гидроксипиран-4-оны, с целью создания эффективных подходов к синтезу ранее неизвестных гетероциклических систем. Стоит отметить, что фотохимические реакции широко применяются в тонком органическом синтезе и промышленности для получения веществ, которые затруднительно, 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 элементы оптической памяти, молекулярные переключатели, солнечные батареи и т.д. В этой связи поиск новых экологически чистых фотохимических процессов, которые могут быть использованы для синтеза широкого круга продуктов, обладающих практически полезными свойствами, является актуальной задачей современной органической химии и фотохимии.

**Общая структура и апробация работы.** Рецензируемая работа построена классическим образом, изложена на 222 страницах, содержит 165 схем, 43 рисунка, 42 таблицы. По результатам работы опубликовано в 9 статей в ведущих зарубежных и российских журналах, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus, а также 5 тезисов докладов научных конференций. Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают содержание диссертации.

**Литературный обзор.** Приведенный литературный обзор в работе Милютин К.В. (объемом 44 страницы, 172 литературных источника) посвящен описанию фотохимических свойств кислородсодержащих гетероциклических производных.

**Научная новизна и практическая значимость.** В ходе выполнения своего исследования диссертант исследовал фотохимическое поведение широкого круга объектов. Полученные научные результаты можно разделить на несколько направлений.

Первоначально автором исследуются фотопревращения 2-замещенных производных пиранона. Общим свойством данных соединений является фотоиндуцированное сужение пиранонового цикла с образованием нестабильного  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетонного интермедиата. Показано, что образующиеся дикетонные интермедиаты могут стабилизированы за счет внутримолекулярного взаимодействия с различными нуклеофильными и электрофильными функциональными группами с образованием

бициклических и спироциклических фотопродуктов. Предположительно процесс фотоиндуцированного сжатия 3-гидроксипира-4-она связан с внутримолекулярным переносом протона гидроксильной группы в возбуждённом состоянии (ESIPT). Алкилирование гидроксильной группы в составе алломальтольного фрагмента приводит к полной блокировке исследуемой фотореакции, что свидетельствует о ключевой роли ESIPT-процесса в реализации рассматриваемого превращения.

Вторая часть обсуждения результатов посвящена изучению фотохимических свойств новых гибридных систем, которые содержат два fotocувствительных центра в составе одной молекулы и представляют собой терарилены с остатком алломальтола. Фотохимическое поведение данных объектов было изучено на примере алломальтолсодержащих терариленов с оксазолоновыми, пиррольными, фурановыми, пиримидиновыми и пиразольными мостиковыми фрагментами. Автором обнаружено, что для подобных систем под действием УФ-света характерно одновременное протекание нескольких типов фото процессов:  $\beta\lambda$ -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и сужения пиранонового цикла вызванное параллельным протеканием ESIPT-процесса. Низкая региоселективность фотореакции для данных объектов обусловила поиск подходов, направленных на разработку регионаправленных методов синтеза новых гетероциклических соединений. Поставленная задача была решена путем блокирования реакционного центра связанного с протеканием ESIPT-процесса, как за счёт модификации гидроксильной функции алломальтольного цикла, так и с использованием различных добавок и растворителей. Другим направлением блокирования может быть невозможность циклизации 1,3,5-гексатриеновой системы, например использование 2,6-замещенного арильного остатка, или полное ее отсутствие. Обнаружена корреляция между строением мостикового фрагмента в составе алломальтолсодержащих терариленов и направлением протекающего фото превращения. Исключительная особенность протекания фотореакции обнаружена для терариленов содержащих пиразольный фрагмент, облучение которых региоселективно приводит к ESIPT-индуцированному сжатию пиранонового кольца с образованием  $\alpha$ -гидрокси-1,2-дикетонов. Продемонстрирована возможность использования терариленов с оксазолоновым и пиррольным мостиковыми фрагментами в качестве эффективных фотогенераторов сильных кислот, а также биологически активных соединений, например, таких как йодида холина или нестероидного противовоспалительного средства (S)-напроксена.

Автореферат диссертации изложен на 24 страницах, текст автореферата полностью отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

**Достоверность полученных результатов.** Результаты рецензируемой работы не вызывают сомнений, поскольку обеспечены применением комплекса современных физико-химических методов анализа, таких как: спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , в том числе применением методов двумерной ЯМР-спектроскопии (HMBC, HSQC, COSY), ИК спектроскопия, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа.

**Замечания.** Представленная диссертационная работа производит в целом благоприятное впечатление. Она выполнена на высоком экспериментальном уровне, и в очень большом объеме, при этом хорошо задокументирована, а все многочисленные синтезированные вещества тщательно охарактеризованы. Вместе с тем неизбежно, что работа такого объема оказывается несвободной от недостатков технического свойства и порождает некоторые вопросы по результатам.

1. Предпринимались ли автором попытки проведения каких-либо из обсуждаемых фотохимических превращений в твердой фазе (кристалле или полимерной матрице)?

2. Для одной из реакций была выполнена довольно подробная оптимизация условий (таблице 2.1 на стр. 55 диссертации), но не варьировалась концентрация субстрата. Оказывает ли концентрация влияние на результат фотореакции, проводились ли оценочные эксперименты?

3. Для синтеза фотопродуктов **13** использовались первичные амиды. Возможно ли использование вторичных и третичных амидов в рассматриваемом фотопроцессе?

4. При обсуждении фотореакции, протекающей в уксусной кислоте, (табл. 2.2) на мой взгляд УФ-спектры также следовало бы регистрировать в уксусной кислоте, а не в ацетонитриле (рис. 2.1), в котором данный процесс не наблюдается.

5. Для бензимидазолов **21-22** утверждается наличие двух таутомерных форм фотопродуктов, которые находятся в динамическом равновесии и могут переходить друг в друга через открытую форму **23**. Наблюдали ли вы существование открытой формы **23**?

6. В диссертации и автореферате только для одного УФ-спектра (рис. 2.1) приводится растворитель. А в остальных случаях (рис. 2.3, 2.7, 2.10, 2.17) растворитель не указан, в экспериментальной же части отсутствуют данные о концентрациях и коэффициентах молярного поглощения.

7. Является ли использованные для облучения лампы источниками монохроматического света? Следовало бы привести их спектры испускания (или данные из паспортов приборов) и обсудить как они соотносятся со спектрами поглощения исследованных субстратов и проявляемой ими реакционной способностью.

8. Первый вывод представляется лишним, потому как носит общий характер, его смысл раскрывается и конкретизируется в остальных выводах.

9. В тексте работы имеется ряд опечаток и неудачных выражений.

### **Заключение**

Сделанные замечания в значительной степени носят редакторский или дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Милютин К.В. Диссертационная работа представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему в области органического синтеза. Полученные результаты могут быть использованы в ИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, Химическом факультете ННГУ им. Лобачевского, НИИНА им. Г.Ф. Гаузе, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, РУДН и других научных коллективах. По своей научной новизне и актуальности полученных результатов представленная диссертационная работа Милютин Константина Вячеславовича на тему «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» в полной мере соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 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) и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

к.х.н., доцент кафедры  
технологии тонкого органического синтеза и  
химии красителей ФГБОУ ВО  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»  
125047, Москва, Миусская пл., 9,  
Телефон: 8-499-978-88-20  
Email: mityanovvs@yandex.ru

Виталий Сергеевич Митянов

Подпись В.С. Митянова заверяю  
начальник учебного управления  
РХТУ имени Д.И. Менделеева



Мирошников Владимир Сергеевич

«06» ноября 2023 г.