



Минобрнауки России
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**Институт элементоорганических
соединений**

им. А.Н.Несмеянова

Российской академии наук

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: +7(499) 135-61-66 Факс: +7(499) 135-50-85

e-mail: larina@ineos.ac.ru http://www.ineos.ac.ru

ОКПО 02698683 ОГРН 1027739900264 ИНН 7736026603 КПП 773601001

на № 62/6221 от 28.09.2023

№ _____

Председателю

диссертационного совета

Д 24.1.092.01

академику РАН Егорову М. П.

СОГЛАСИЕ

ведущей организации

В ответ на Вашу просьбу № 12104-87/б.н.-у.с. от 28.09.2023, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв на диссертацию Милютин К.В., представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» по специальности 1.4.3. Обсуждение данной диссертационной работы предполагается в лаборатории Стереохимии сорбционных процессов № 314 ИНЭОС РАН.

и.о. директора ИНЭОС РАН

заведующий лабораторией стереохимии
сорбционных процессов № 314 ИНЭОС РАН



А.А. Трифонов

Любимов С.Е. Любимов

28.09.2023

Сведения о ведущей организации

по диссертации Милютин Константин Вячеславовича

Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов

по специальности- 1.4.3

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Полное наименование факультета и кафедры	Лаборатория стереохимии сорбционных процессов
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru/
Телефон	(499) 135-92-02
Адрес электронной почты	larina@ineos.ac.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации	<ol style="list-style-type: none">1. Lyubimov, S.E., Cherkasova, P.V. 1,1,3,3-Tetramethylguanidine-iodine system as an efficient catalyst for CO₂ addition to oxiranes. // Russ. Chem. Bull. – 2023. – V. 72. – P. 1933-1935.2. Ghosh, A., Reddy, G.N., Siddhique M., Chatterjee, S., Bhattacharjee, S., Maitra, R., Lyubimov, S.E., Arzumanyan, A.V., Naumkin, A., Bhaumik, A., Chowdhury, B. Fabrication of a hollow sphere N,S co-doped bifunctional carbon catalyst for sustainable fixation of CO₂ to cyclic carbonates // Green Chem. – 2022. – V. 24. – P. 1673-1692.3. Lyubimov, S.E., Cherkasova, P.V., Aysin, R.R., Chowdhury, B. Addition of carbon dioxide to epoxides catalyzed by the mixtures of α-amino acids and iodine. // Russ. Chem. Bull. – 2022. – V. 71. – P. 408-411.4. Lyubimov, S.E., Cherkasova, P.V., Chowdhury, B. The use of triethanolamine ammonium salts as catalysts for the addition of carbon dioxide to epoxides // Russ. Chem. Bull. – 2022. – V. 71. – P. 404-407.5. Lyubimov, S.E., Cherkasova, P.V., Aysin, R.R. A mixture of melamine and iodine as an effective catalyst for the formation of propylene and butylene carbonate from epoxides and CO₂. // Russ. Chem. Bull. – 2022. – V. 71. – P. 577-579.6. Lyubimov, S.E., Popov, A.Yu., Cherkasova, P.V., Il'in,

M.M., Korlyulov, A.A. Preparation of hypercross-linked composites based on industrial linear polystyrene containing iron nanoparticles and using them in the purification of air and water media from toxic compounds. // Russ. Chem. Bull. – 2022. – V. 71. – P. 2098-2102.

7. Lyubimov, S.E., Olshevskaya, V.A., Zaitsev, A.V., Korlyukov, A.A., Zvinchuk, A.A., Cherkasova, P.V., Chowdhury, B. Synthesis of carborane-containing carbonates via CO₂ addition to epoxides // Polyhedron. – 2021. – V. 208. – P. 115418.

8. Lyubimov, S.E., Zvinchuk, A.A., Sokolovskaya, M.V., Davankov, V.A., Chowdhury, B, Zhemchugov, P.V., Arzumanyan, A.V. A simple synthesis of ethylene carbonate from carbon dioxide and 2-chloroethanol using silica gel as a catalyst. // Appl. Catal. A Gen. – 2020. – V. 592. – P. 117433.

и.о. директора ИНЭОС РАН

зав лабораторией № 314

стереохимии сорбционных процессов



А.А. Трифонов

С.Е. Любимов

28.09.2023

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института элементарорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

чл.-корр. РАН, д.х.н.

Трифонов А.А.

25.10.2023



Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу

Милютина Константина Вячеславовича

«Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3 – органическая химия.

В последнее время фотохимические процессы привлекают значительное внимание исследователей благодаря их широкому применению в различных областях органической химии. Среди большого разнообразия превращений, протекающих под действием УФ-облучения особый интерес представляют фотореакции производных 3-гидроксипиран-4-она. Следует отметить, что фотохимические свойства таких объектов практически не изучены и представлены в литературе лишь единичными примерами. Целью диссертационного исследования являлось изучение фотохимического поведения круга продуктов, содержащих 3-гидроксипиран-4-оновый фрагмент, и разработка на основе полученных данных новых фотохимических методов синтеза гетероциклических соединений.

Диссертация изложена на 222 страницах, содержит 165 схем, 43 рисунка и 42 таблицы, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, состоящего из 208 наименований. По материалам работы опубликовано 9 статей в ведущих зарубежных и российских журналах, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации диссертационных исследований, а также 5 тезисов докладов. Во введении диссертант убедительно обосновывает выбор темы диссертационного исследования, формулирует цели работы и задачи, ее актуальность, научную новизну и практическое значение. В целом работа

представляет собой аккуратное и солидное исследование основное содержание которого представлено в трех главах (1, 2 и 3).

Раздел 1 (литературный обзор) состоит из шести глав и заключения. В каждой из глав автором проведен анализ литературных источников и описывающих фотохимические превращения наиболее распространенных кислородсодержащих гетероциклических соединений – производных фурана, фуранонов, 2-пиранонов, кумаринов, 4-пиранонов и хромонов.

Во втором разделе (обсуждение результатов), состоящим из двух глав, Милютин К.В. приводит результаты проведенных исследований. Первая часть раздела посвящена фотохимическим превращениям 2-замещенных производных 3-гидроксипиран-4-онов, в результате которых происходит образование нестабильных α -гидрокси-1,2-дикетонных интермедиатов. При этом впервые показана возможность последующей внутримолекулярной циклизации с участием различных функциональных групп в составе боковой цепи, что позволяет получить большой массив бициклических и спироциклических гетероциклических продуктов. Показано, что алкилирование гидроксильной группы в составе алломальтольного фрагмента приводит к полной блокировке исследуемой фотореакции, что свидетельствует о ключевой роли внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT) в процессе сжатия пиранонового цикла.

Вторая часть обсуждения результатов посвящена изучению фотохимических свойств терариленов содержащих остаток 3-гидроксипиран-4-она с оксазолоновыми, пиррольными, фурановыми, пиримидиновыми и пиразольными мостиковыми фрагментами. Особенностью данных объектов является наличие двух фоточувствительных центров. Впервые обнаружено, что для таких систем под действием УФ-света возможно одновременное протекание двух фото процессов: классической 6 π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и ESIPT-индуцированного сужения пиранонового цикла, что существенным образом снижает региоселективность исследуемой фотореакции. Проведенные исследования позволили разработать общий метод синтеза полициклических соединений, основанный на блокировании ESIPT-процесса как результате химической модификации гидроксильной группы алломальтольного остатка, так и с использованием органических оснований или проведении реакции в среде ДМФА. Показана возможность использования терариленов с оксазолоновым и пиррольным мостиковыми фрагментами в качестве эффективных фотогенераторов сильных кислот, а также биологически активных соединений, например, таких как нестероидного противовоспалительного средства (S)-напроксена и йодида

холина. Обнаружена корреляция между строением мостикового фрагмента в составе алломальтолсодержащих терариленов и направлением протекающего фотопревращения. Показано, что терарилены, содержащие пиразольный фрагмент в результате облучения подвергаются исключительно ESIPT-индуцированному сжатию пиранонового кольца, в то время как для 1,3,5-гексатриеновых систем с пиримидиновыми мостиками практически полностью реализуется классический вариант 6π -электроциклизации с последующим [1,9]-H сигматропным сдвигом.

Раздел 3 (Экспериментальная часть) содержит описание методов синтеза и характеристики всех полученных соединений, включая спектральные и аналитические данные.

Несмотря на общую положительную оценку, в ходе ознакомления с текстом диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1) Для фотопродуктов **5e-u** возможно образование смеси двух диастереомеров за счет наличия тетразамещенного атома углерода и хиральной оси. Наблюдали ли вы образование данной смеси в процессе фотореакции, либо продукты **5e-u** были выделены в виде одного диастереомера?

2) Для 2-замещенных производных алломальтола во всех случаях для проведения фотореакции вами была использована длина волны 312 нм. Однако, согласно данным, УФ-спектроскопии максимумы поглощения исходных веществ располагаются в области меньших значений длин волн. Например, 270 нм в случае соединений **4**. Является ли используемая длина волны оптимальной для исследуемых фотопроцессов?

3) Использовали ли вы для подавления ESIPT-процесса в ряду терариленов дополнительные реагенты помимо пирролсодержащих терариленов **38**?

В работе присутствуют незначительные опечатки, которые в целом не влияют на качество диссертации.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы. Публикации диссертанта подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Заключение

По актуальности решенной проблемы, научной новизне и практической значимости результатов, объему и оформлению диссертации можно утверждать, что представленная к защите работа отвечает требованиям утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 а её автор, Милютин Константин Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - «Органическая химия».

Результаты работы могут быть использованы в ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ Сибирского Отделения РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева и других научных коллективах.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на коллоквиуме лаборатории Стереохимии сорбционных процессов № 314 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (протокол №1 от 20 октября 2023 г.).

Заведующий лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального Государственного учреждения науки Института элементоорганических Соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
Доктор химических наук,
119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1,
Телефон 8-916-631-89-58
E-mail: lssp452@mail.ru

Сергей Евгеньевич Любимов



Любимов

Подпись д.х.н. С.Е. Любимова заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС
им. А.Н. Несмеянова РАН, к.х.н.

Е.Н. Гулакова