

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 06.12.2023 г. № 30

О присуждении Милютину Константину Вячеславовичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» по специальности 1.4.3. (Органическая химия) принята к защите 27 сентября 2023 г., протокол № 25, диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), возобновленного 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Милютин Константин Вячеславович 1995 года рождения, в 2019 году с отличием окончил Химический факультет Естественнонаучного института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», диплом магистра с отличием № 106638 1130124. Прошел обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 16 сентября 2019 года по 16 сентября 2023 года, диплом № 107704 0158487. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина №3 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель — кандидат химических наук, научный сотрудник Комогорцев Андрей Николаевич.

Официальные оппоненты:

Белоглазкина Елена Кимовна (доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, заведующая лабораторией биологически активных органических соединений (БАОС) химического факультета Федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»);

Митянов Виталий Сергеевич (кандидат химических наук, доцент кафедры тонкого органического синтеза и химии красителей Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в своем положительном заключении, подписанном Сергеем Евгеньевичем Любимовым (доктор химических наук, заведующий лаборатории стереохимии сорбционных процессов) указал, что диссертационная работа К.В. Милютин по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. №426, 26.10.2023 г. № 1786), а автор работы, Милютин Константин Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям фотохимического органического синтеза.

На автореферат поступило 6 положительных отзывов: к.х.н. В.Е. Коноплев (Доцент кафедры материаловедения и машиностроения Российского государственного аграрного университета им. К.А. Тимирязева, г. Москва), к.х.н. О.Н. Нечаева (Доцент кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева, г. Самара), к.х.н. А.В. Соколов (Руководитель лаборатории новых медицинских материалов и технологий Самарского государственного медицинского университета, г. Самара), к.х.н. Д.А. Чепцов (Доцент кафедры органической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва), д.х.н. П.П

Пурьгин (Профессор кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева, г. Самара), к.х.н. Д.Ю. Демин (Ведущий научный сотрудник ЦНИТИ «Техномаш»). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. РАН, С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией №2); д.х.н., чл.-корр. РАН, А.Д. Дильман (заведующий лабораторией № 8); д.х.н., Г.А. Газиева (ведущий научный сотрудник лаборатории №19); д.х.н. Л.Л. Ферштат (заведующий лабораторией №19)

Соискатель имеет 14 опубликованных работ по теме диссертации, из которых 9 статей в рецензируемых журналах и 5 тезисов докладов на научных конференциях.

Научные работы по теме диссертации:

1. **C. V. Milyutin**, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, M. E. Minyaev, Construction of Spiro- γ -butyrolactone Core via Cascade Photochemical Reaction of 3-Hydroxypyran-4-one Derivatives // *Org. Lett.* – 2021. – V. 23, P. 5266–5270 (WOS Q1, IF = 6.072)
2. **C.V. Milyutin**, R.D. Galimova, A.N. Komogortsev, B.V. Lichitskii, V.G. Melekhina, V.A. Migulin, A.N. Fakhrutdinov, M.E. Minyaev, Photoinduced Assembly of the 3,4,4a,7a-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*b*]pyridine-2,7-dione core on the basis of Allomaltol Derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – 2021. – V. 19, P. 9975–9985. (WOS Q1, IF = 3.876)
3. A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, D. I. Nasyrova, **C. V. Milyutin**, Photoinduced 6π -Electrocyclization of a 1,3,5-Hexatriene System Containing an Allomaltol Fragment // *J. Org. Chem.* – 2021. – V. 86, P. 15345–15356. (WOS Q1, IF = 3.354)
4. **C. V. Milyutin**, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, A Study of the Photochemical Behavior of Terarylenes Containing Allomaltol and Pyrazole Fragments // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2022. – V. 18, P. 588–596. (WOS Q2, IF = 2.544)
5. A. N. Komogortsev, **C. V. Milyutin**, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, Photoinduced 6π -Electrocyclization of 1,3,5-hexatriene System Containing Allomaltol

Fragment: A Convenient Approach to Polycondensed Pyrrole Derivatives // *Tetrahedron*. – 2022. – V. 114, P. 132780. (WOS Q2, IF = 2.388)

6. C. V. Milyutin, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. G. Melekhina, Investigation of Photochemical Behavior of Furan Derivatives Containing an Allomaltol Fragment // *Tetrahedron* – 2022. – V. 124, P. 133012. (WOS Q2, IF = 2.388)

7. C. V. Milyutin, R. G. Galimova, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, V. A. Migulin, V. G. Melekhina, Photochemical Synthesis of Tetrahydro-6*H*-cyclopenta[*b*]furan-6-ones from Substituted Allomaltols // *ChemistrySelect* – 2022. – V. 7, P. e202204000. (WOS Q3, IF = 2.1)

8. C. V. Milyutin, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, M. E. Minyaev V. G. Melekhina, Synthesis of Substituted 8*H*-benzo[*h*]pyrano[2,3-*f*]quinazolin-8-ones via Photochemical 6*π*-Electrocyclization of Pyrimidines Containing an Allomaltol Fragment // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2023. – V. 19, P. 778–788. (WOS Q2, IF = 2.7)

9. A. N. Komogortsev, B. V. Lichitskii, C. V. Milyutin, V. G. Melekhina, Photochemical Synthesis and Ring–Chain–Ring Tautomerism of benzo[4,5]imidazo[1,2-*a*]cyclopenta[*e*]pyridines // *Org. Biomol. Chem.* – 2023. – V. 21, P. 2720-2728. (WOS Q1, IF = 3.2)

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны новые методы синтеза бициклических продуктов на основе тандемных реакций, включающих фотоиндуцированное сужение цикла 3-гидроксипиран-4-онов с последующей внутримолекулярной циклизацией с участием сложноэфирной, амидной, гидроксильных групп или с атомом азота бензимидазольного фрагмента.

Изучены фотохимические свойства терариленов, содержащих фрагмент 3-гидроксипиран-4-она (алломальтола).

Разработан новый метод синтеза поликонденсированных производных 4-пиранонов на основе регионаправленной 6*π*-электроциклизации алломальтолсодержащих терариленов, заключающийся в предварительной модификации свободной гидроксильной группы алломальтольного фрагмента (алкилированием или ацилированием) и последующем УФ-облучении полученных производных.

Предложены новые эффективные фотогенераторы кислот и биологически активных объектов, построенные на основе алломальтолсодержащих терариленов с оксазалоновыми и пиррольными мостиковыми фрагментами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Показано, что для соединений, содержащих алломальтольный фрагмент основным направлением фототрансформации является сужение пиранонового цикла, индуцируемое внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии (ESIPT).

Установлено, что образующиеся в результате фотопревращения нестабильные производные α -гидроксициклопентен-1,2-дионов могут быть уловлены различными фрагментами входящие в состав боковой замещенных алломальтолов.

Показано, что для терариленов, содержащих два активных фотоцентра в своем составе – сопряженную 1,3,5-гексатриеновую систему и фрагмент 3-гидроксипиран-4-она возможна реализация двух типов фотопревращений, фотоиндуцированное сужение пиранонового цикла и 6π -электроциклизация.

Показано, что строение мостикового фрагмента в составе алломальтолсодержащих терариленах влияет на тип реализуемого фотопревращения.

Установлено влияние различных условий (растворитель, кислотные и основные реагенты, концентрация исходных субстратов, инертные условия и добавки фотосенсибилизаторов) на протекание всех рассматриваемых фотопроцессов.

Предложены механизмы протекания рассматриваемых превращений.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия;
- рентгеноструктурный анализ;
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Предложены новые препаративные методы синтеза спироциклических, бициклических и поликонденсированных систем с использованием фотохимических подходов.

Предложена новая методология, которая позволяет регулировать активность фотоцентров в гибридных фотосистемах на основе алломальтолсодержащих терариленов.

Предложены новые эффективные фотогенераторы разнообразных кислот, а также биологически активных соединений, таких как иодид холина, нестероидное противовоспалительное средство напроксен.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, включая двумерные эксперименты (HMBC, HSQC, COSY), масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters).

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по процессам, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, выполнению описанных в диссертации химических экспериментов, выделению и очистке образующихся соединений. Диссертант принимал участие в установлении строения полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная

задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно разработаны новые методы синтеза спиро-, би- и полициклических гетероциклических соединений на основе фотохимических превращений производных 3-гидроксипиран-4-она (алломальтола). Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. №426, 26.10.2023 г. № 1786 и диссертационный совет принял решение присудить Милютину Константину Вячеславовичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.3 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя диссертационного совета

Заместитель директора ИОХ РАН  член-корр РАН Дильман А.Д.

Ученый секретарь

Диссертационного совета



д.х.н. Газиева Г.А.

6 декабря 2023 г.