

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе чл.-корр. РАН Злотин С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Ракитин О. А., д.х.н., проф. Веселовский В. В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Милютина Константина Вячеславовича «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов»**, (научный руководитель – к.х.н. Комогорцев А. Н.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Милютина К. В. «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность темы. В последнее время фотохимические процессы привлекают все большее внимание исследователей благодаря их широкому применению в различных областях органической химии. Так, например, использование фотохимических превращений в синтезе природных и биологически активных соединений на некоторых этапах процесса позволяет значительно уменьшить общее число стадий. В результате чего сложные полициклические или высокофункциональные системы могут быть получены из относительно простых исходных соединений. Такой подход, основанный на фотохимических трансформациях, является эффективной стратегией, которая открывает доступ не только к новым классам органических соединений, но и целым сериям разнообразных веществ. Важной особенностью всех процессов, инициируемых светом, в отличие от традиционных реакций органической химии, является участие электронно-возбужденных состояний, возникающих при поглощении фотонов исходным веществом, что приводит к образованию высокореакционных, промежуточных интермедиатов. Рассмотренное различие приводит к значительному расширению спектра возможных реакций и может являться

причиной неожиданных и, на первый взгляд, не очевидных химических превращений. Также, несомненным преимуществом рассматриваемых процессов является тот факт, что фотохимическая активация часто происходит в мягких условиях и без использования дополнительных реагентов, что уменьшает вероятность образования побочных продуктов. Все это делает фотохимические реакции особенно интересными в контексте "зеленой химии". Таким образом, описанные процессы являются мощным инструментом, который может быть использован в различных областях науки и техники, в том числе для создания практически важных материалов и синтеза широкого круга веществ, обладающих биологической активностью.

Важным направлением фотохимии является изучение поведения гетероциклических соединений под действием УФ-облучения. Ранее в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН было проведено систематическое изучение фотоциклизаций терариленов, содержащих фрагмент карбо- или гетероциклического енола при реакционном центре. При этом неожиданные результаты были получены в ходе исследования фотохимических свойств 1,3,5-гексатриеновых систем, в которых гетероциклический енол был представлен производным 3-гидроксипиран-4-она – алломальтолом. В результате УФ-облучения таких соединений протекала не ожидаемая б π -электроциклизация, приводящая к полициклическим продуктам, а наблюдалось фотоиндуцируемое сужение пиранонового цикла и последующее образование производных имидазо[1,5- α]пиридин-5,8-дионов.

Анализ литературных данных показал, что фотохимические свойства такого безусловно интересного класса гетероциклических соединений как 3-гидрокси-4-пираноны практически не изучены и представлены лишь единичными примерами. Учитывая необычное поведение алломальтольного фрагмента в приведенной выше циклизации, а также принимая во внимание возможность его легкой химической модификации, актуальной задачей является проведение систематического исследования фотохимических свойств различных типов гетероциклических соединений, содержащих 3-гидрокси-4-пираноновый фрагмент.

Научная новизна и практическая значимость работы. В работе впервые проведено систематическое исследование фотохимического поведения широкого круга продуктов, содержащих 3-гидроксипиран-4-оновый фрагмент, разработаны общие фотохимические методы синтеза новых гетероциклических соединений.

1) Исследовано фотохимическое поведение замещенных 3-гидроксипиран-4-онов и разработаны общие эффективные подходы к синтезу ранее неизвестных гетероциклических систем;

2) Установлено, 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. Последующая внутримолекулярная циклизация с участием различных функциональных групп в составе боковой цепи приводит к бициклическим и спироциклическим продуктам. В то же время алкилирование гидроксильной группы в составе алломальтольного фрагмента приводит к полной блокировке исследуемой фотореакции, что свидетельствует о ключевой роли ESIPT-процесса в реализации рассматриваемого превращения;

3) На примере алломальтолсодержащих терариленов с оксазолоновыми, пиррольными, фурановыми, пиримидиновыми и пирозольными мостиковыми фрагментами изучены фотохимические свойства новых гибридных систем, содержащих два фоточувствительных центра в составе одной молекулы. Для таких систем под действием УФ-света обнаружено одновременное протекание двух фото процессов: классической бл-электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и ESIPT-индуцированного сужения пиранонового цикла, что снижает региоселективность фотореакции;

4) Разработаны региоспецифичные методы фотохимического синтеза полиароматических гетероциклических систем на основе алломальтол содержащих терариленов, включающие блокирование одного из направлений ESIPT-процесса путем модификации гидроксильной функции

алломальтольного цикла с использованием различных добавок или растворителей.

5) Обнаружена корреляция между строением мостикового фрагмента в составе алломальтолов содержащих терариленов и направлением протекающего фотопревращения. Установлено, что терарилены, содержащие пирозольный 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 бл-электроциклизации с последующим [1,9]-H сигматропным сдвигом, продукты которого удалось впервые выделить и полностью охарактеризовать;

6) Продемонстрирована возможность использования терариленов с оксазолоновым и пирольным мостиковым фрагментом в качестве эффективных фотогенераторов сильных кислот, а также для получения биологически активных соединений, таких как нестероидное противовоспалительное средство (S)-напроксен и холин.

Степень достоверности обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов анализа. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, масс-спектрометрии высокого разрешения (MS/MS), методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analysis), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя заключается в поиске, анализе и систематизации литературных данных, планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, установлении строения полученных соединений и подготовке материалов к публикации.

Публикации и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

Соискатель имеет 14 публикаций по теме диссертации, из них 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисов на всероссийских и международных конференциях.

Таким образом, по актуальности, объему, качеству и новизне полученных результатов диссертационная работа «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» Милютин К. В. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и может быть представлена к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Белоглазкина Е. К., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова и к.х.н. Митянов В. С., Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Милютин К. В. по теме «Фотохимические реакции замещенных 3-гидроксипиран-4-онов» принято 27 сентября 2023 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

чл.-корр. РАН Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Ракитин О. А.

д.х.н., проф. Веселовский В. В.

Подписи чл.-корр. РАН Злотина С. Г., д.х.н., проф. Ракитина О. А., д.х.н., проф. Веселовского В. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

27 сентября 2023



И. К. Коршевец