

Отзыв

на автореферат диссертации *Волкова Алексея Александровича*

“Новые реакции арилирования с образованием связей углерод–углерод и углерод–сера без использования переходных металлов”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа А.А. Волкова посвящена разработке новых методов органического синтеза, не требующих использования катализаторов на основе переходных металлов, но не уступающим им по эффективности и синтетическим возможностям. Актуальность и значимость подобных исследований, особенно в плане применения в медицинской химии, очевидна.

В центре работы - инициируемые видимым светом реакции арилирования метиленактивных и S-нуклеофильных соединений электронодефицитными арилгалогенидами и солями диарилиодония. Диссертант исследовал четыре основных типа данных превращений. В результате был разработан эффективный фотокаталитический метод прямого арилирования широкого круга метиленактивных соединений (1,3-дикетонов, β -кетозэфиров, β -кетонитрилов, β -цианозэфиров и др.) (гет)арилбромидами и иодидами, реализуемый в исключительно мягких условиях. Внутримолекулярная разновидность данного превращения предложена в качестве нового подхода к синтезу индолов. Показано, что взаимодействие электронодефицитных арилбромидов и иодидов с тиокарбоксилатами калия в условиях облучения видимым светом - простой и эффективный путь синтеза S-арилтиокарбоксилатов. Проведено исследование механизмов указанных превращений с использованием спектрофотометрических методов и ЭПР спектроскопии. Изучено арилирование O-алкилксантогенатов калия солями диарилиодония, в результате синтезирована обширная библиотека малодоступных S-арил-O-алкилксантогенатов. Наконец, разработан новый однореакторный подход к синтетически ценным алкил(арил)тиоэфирам, основанный на реакции генерируемых из спиртов и сероуглерода O-алкилксантогенатов с солями диарилиодония. Во всех случаях обсуждены границы применимости перечисленных превращений и, что особенно ценно, продемонстрированы возможности их использования для модификации фармацевтических препаратов и других биологически значимых молекул. Намечены перспективы дальнейшего развития исследований. Новизна и значимость проведённых исследований подчёркивает факт публикации его результатов в высокорейтинговых научных журналах (5 статей, с личным вкладом диссертанта от 30 до 50%). Статьи в полной мере отражают представленные в автореферате итоги работы.

Хотелось бы подчеркнуть высокое качество автореферата – изложение четкое, краткое, ничего лишнего, но суть работы отражена в полной мере.

Единственное замечание (скорее вопрос): на стр. 9 автореферата сказано, что “Простые карбонильные соединения и активные метиленовые соединения с повышенной C–H кислотностью (например, кислота Мельдрума) не вступали в реакцию C-арилирования в оптимизированных условиях”. Не ясно, о каких карбонильных соединениях идет речь ? Было бы корректно привести интервал pK_a CН-кислот, способных вступать в данное превращение. Возможно есть и другие факторы, которые определяют реакционную способность арилирующего агента? 5,5-Диметилциклогексан-1,3-дион, из которого было получено соединение **4g**, мало отличается по CН-кислотности от кислоты Мельдрума.

На основании вышесказанного считаю, что диссертация Волкова Алексея Александровича “Новые реакции арилирования с образованием связей углерод–углерод и углерод–сера без использования переходных металлов” по актуальности темы, научной новизне и практической значимости отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание

ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3 – Органическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденном приказом ректора от 19.01.2023 с изменениями, внесенными приказом от 20.12.2023.

Таким образом, соискатель Волков Алексей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Гулевская Анна Васильевна

Доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия, новый шифр 1.4.3 – Органическая химия), профессор, заведующая кафедрой органической химии
Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет” (ЮФУ), химический факультет
Адрес места работы: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Р. Зорге, д. 7, химический факультет ЮФУ

Контактные данные:

раб. +7 863 2975151, моб. +7 928 1972078

e-mail: agulevskaya@sfedu.ru

***Подпись сотрудника химического факультета Южного федерального университета
А.В. Гулевской удостоверяю***

Декан химического факультета
Южного федерального университета

Е.А. Распопова

7.10.2024 г.

Я, Гулевская Анна Васильевна, составитель настоящего отзыва согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета МГУ.014.1 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.