Заключение диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Решение диссертационного совета № 104 от «25» июня 2025 г.

О присуждении Карчава Александру Вахтанговичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Новые подходы к синтезу и функционализации органических соединений без использования катализаторов на основе благородных металлов» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите диссертационным советом 9 апреля 2025 г., протокол № 103.

Соискатель Карчава Александр Вахтангович родился 22 января 1970 года. В 1991 году окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Химия». В 1996 году А. В. Карчава защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Синтез и стереоселективное восстановление хиральных производных индола» по специальности 02.00.03 – Органическая химия в специализированном Ученом совете Д 053.05.58 по химическим наукам на базе МГУ имени М. В. Ломоносова.

Соискатель в настоящее время работает в должности доцента кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

1. Ковалев Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа, главный научный сотрудник;
2. Газиева Галина Анатольевна, доктор химических наук, ФГБУН «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук», лаборатория азотсодержащих соединений (№19), ведущий научный сотрудник;

3. Дарьин Дмитрий Викторович, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, кафедра медицинской химии, работает в должности профессора

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области синтетической органической химии и химии гетероциклических соединений, а также имеющимися у них научными публикациями по теме, родственной теме диссертации и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Соискатель имеет 62 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 25 работ, из них 25 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим (указан в скобках):

1. Volkov A.A., Bugaenko D.I., Karchava A.V. Transition metal and photocatalyst free arylation via photo excitable electron donor acceptor complexes: Mediation and catalysis // *ChemCatChem*. – 2024. – Vol. 16. – N 11. – e202301526. JIF (WoS) 3,8; 2,8 п.л. (40%).

2. Бугаенко Д.И., Карчава А.В., Юровская М.А. Реакции кросс-сочетания без использования катализаторов на основе переходных металлов с образованием связей углерод–гетероатом. // *Успехи химии*. – 2022. – Том. 91. – N 6. – RCR5022. ИФ (РИНЦ) 5,8; 7,5 п.л. (33%).

[Bugaenko D.I., Karchava A.V., Yurovskaya M.A. Transition metal-free cross-coupling reactions with the formation of carbon–heteroatom bonds // *Russian Chemical Reviews*. – 2022. – Vol. 91. – N 6. – RCR5022. JIF (WoS) 7,0; 7,5 п.л. (33%).]

3. Бугаенко Д.И., Карчава А.В., Юровская М.А. Синтез индолов: последние достижения. // *Успехи химии*. – 2019. – Том. 88. – N 2. – С. 99–159. ИФ (РИНЦ) 5,8; 8,3 п.л. (30%).

[Bugaenko D.I., Karchava A.V., Yurovskaya M.A. Synthesis of indoles: Recent advances // *Russian Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 88. – N 2. – pp. 99–159. JIF (WoS) 7,0; 8,3 п.л. (30%).]

4. Karchava A.V., Melkonyan F.S., Yurovskaya M.A. New strategies for the synthesis of *N*-alkylated indoles // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2012. – Vol. 48 – N 3. – pp. 391–407. JIF (WoS) 1,5; 2,4 п.л. (30%).
5. Yurovskaya M.A., Karchava A.V. Stereoselective reduction of endocyclic carbon-nitrogen double bond: Application to the synthesis of biomolecules // *Tetrahedron Asymmetry*. – 1998. – Vol. 9. – N 19. – pp. 3331–3352. SJR (Scopus) 0,4;3,0 п.л. (50%).
6. Volkov A.A., Bugaenko D.I., Karchava A.V. Visible light instead of transition metal: Electron donor acceptor complex enabled cross-coupling of aryl halides with active methylene compounds // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2024. – Vol. 366. – N 3. – pp. 457–464. JIF (WoS) 4,4; 0,959 п.л. (35%).
7. Bugaenko D.I., Tikhanova O.A., Karchava A.V. Synthesis of quinoline-2-thiones by selective deoxygenative C–H/C–S functionalization of quinoline *N*-oxides with thiourea // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 88. – N 2. – pp. 1018–1023. JIF (WoS) 3,3; 0,685 п.л. (30%).
8. Bugaenko D.I., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. From pyridine-*N*-oxides to 2-functionalized pyridines through pyridyl phosphonium salts: An umpolung strategy // *Organic Letters*. – 2021. – Vol. 23. – N 15. – pp. 6099–6104. JIF (WoS) 4,9; 0,685 п.л. (45%).
9. Bugaenko D.I., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. Reaction of pyridine-*N*-oxides with tertiary sp²-*N*-nucleophiles: An efficient synthesis of precursors for *N*-(pyrid-2-yl)-substituted *N*-heterocyclic carbenes // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2020. – Vol. 362. – N 24. – pp. 5777–5782. JIF (WoS) 4,4; 0,685 п.л. (45%).
10. Bugaenko D.I., Dubrovina A.A., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. Synthesis of indoles *via* electron-catalyzed intramolecular C–N bond formation // *Organic Letters*. – 2018. – Vol. 20. – N 23. – pp. 7358–7362. JIF (WoS) 4,9; 0,348 п.л. (40%).
11. Melkonyan F.S., Kuznetsov D.E., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. One-pot synthesis of substituted indoles *via* titanium (IV) alkoxide mediated imine formation – copper-catalyzed *N*-arylation // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3 – N 22. – pp. 8388–8397. JIF (WoS) 3,9; 1,233 п.л. (35%).
12. Melkonyan F.S., Topolyan A.P., Karchava A.V., Yurovskaya M. A general synthesis of *N*-substituted 1,4-benzoxazine- and 1,4-benzothiazine-2-carboxylates *via* copper-catalyzed intramolecular amination of arylbromides // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67 – N 36. – pp. 6826–6832. JIF (WoS) 2,1; 0,822 п.л. (35%).

13. Karchava A.V., Shuleva I.S., Ovcharenko A.A., Yurovskaya M.A. 2-and 3-Phenylsulfonyl-indoles – synthetic equivalents of unsubstituted indole in *N*-alkylation reactions // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2010. – Vol. 46. – N 3. – pp. 291–301. JIF (WoS) 1,5; 1,37 п.л. (45%).
14. Melkonyan, F. S., Topolyan, A. P., Karchava, A. V., Yurovskaya M. A. Ferric chloride-catalyzed synthesis of indoles using the intramolecular amination of aryl bromides // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2010. – Vol. 46 – N 9. – pp. 1158–1160. JIF (WoS) 1,5; 0,274 п.л. (35%).
15. Melkonyan F.S., Golantsov N.E., Karchava A.V. A simple and practical synthesis of methyl benzo[*b*]furan-3-carboxylates // *Heterocycles*. – 2008. – Vol. 75 – N 12. – pp. 2973–2980. JIF (WoS) 0,6; 1,1 п.л. (33%).
16. Melkonyan F.S., Topolyan A.P., Karchava A.V., Yurovskaya M.A. Simple Synthesis of methyl 1-(1,1-dimethylprop-2-en-1-yl)-1*H*-indole-3-carboxylate // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2008. – Vol. 44 – N 10. – pp. 1288–1290. JIF (WoS) 1,5; 0,411 п.л. (35%).
17. Melkonyan F.S., Karchava A.V., Yurovskaya M.A. Synthesis of *N*-substituted indole-3-carboxylic acid derivatives via Cu(I)-catalyzed intramolecular amination of aryl bromides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 73. – N 11. – pp. 4275–4278. JIF (WoS) 3,3; 0,548 п.л. (45%).
18. Volkov A.A., Bugaenko D.I., Bogdanov A.V., Karchava A.V. Visible-light-driven thioesterification of aryl halides with potassium thiocarboxylates: Transition-metal catalyst-free incorporation of sulfur functionalities into an aromatic ring // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – Vol. 87 – N 12. – pp. 8170–8182. JIF (WoS) 3,3; 1,781 п.л. (35%).
19. Melkonyan F.S., Topolyan A.P., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. Synthesis of 1-Amino-1*H*-indole-3-carboxylates by Copper(I)-Catalyzed Intramolecular Amination of Aryl Bromides // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2008 – Vol. 2008. – N 35. – P. 5952–5956. JIF (WoS) 2,5; 1,781 п.л. (35%).
20. Karchava A.V., Yurovskaya M.A., Wagner T.R., Zybaïlov B.L., Bundel Y.G.. Indoles from 3-nitropyridinium salts: A new route to chiral indoles and indolines // *Tetrahedron Asymmetry*. – 1999. – Vol. 6 – N 12. – pp. 2895–2898. SJR (Scopus) 0,396; 0,411 п.л. (50%).

21. Bugaenko D.I., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. Quaternary *N*-(2-pyridyl)-DABCO salts: One-pot in situ formation from pyridine-*N*-oxides and reactions with nucleophiles: A mild and selective route to substituted *N*-(2-pyridyl)-*N'*-ethylpiperazines // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82 – N 4. – pp. 2136–2149. JIF (WoS) 3,3; 1,918 п.л. (45%).

22. Bugaenko D.I., Karchava A.V. Synthesis of 2-Aminobenzo[*b*]thiophenes via an Intramolecular Dehydrogenative C–S Bond Formation Effected by Iodine(III) Reagents // *Synthesis*. – 2025. – Vol. 58 – N 5. – pp. 1034–1042. JIF (WoS) 2,2; 1,233 п.л. (50%).

23. Golantsov N. E., Karchava A. V., Yurovskaya M. A. Interaction of (1-phenylethyl)indole-2-carbonitrile with *C*-nucleophiles // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2006. – Vol. 42 – N 8. – pp. 1021–1024. JIF (WoS) 1,5; 1,781 п.л. (30%).

24. Golantsov N.E., Karchava A.V., Starikova Z.A., Dolgushin F.M., Yurovskaya M.A. Chirally *N*-substituted indole-2-carbaldehydes. preparation and use in asymmetric synthesis // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2005. – Vol. 41 – N 10. – pp. 1290–1299. JIF (WoS) 1,5; 1,370 п.л. (30%).]

25. Голанцов Н.Е., Карчава А.В., Носова В.М., Юровская М.А. Стереоселективный синтез 4-замещенных 1,2,3,4,10,10а-гексагидропиразино[1,2-*a*]индолов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2005. – N 1. – С. 221–225. ИФ (РИНЦ) 1,8; 0,685 п.л. (30%).

[Golantsov N. E., Karchava A. V., Nosova V. M., Yurovskaya M. A. Stereoselective synthesis of 4-substituted 1,2,3,4,10,10a-hexahydropyrazino[1,2-*a*]indoles // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – Vol. 54 – N 1. – pp. 226–230. JIF (WoS) 1,7; 0,685 п.л. (30%).]

На автореферат поступило 4 отзыва, все отзывы положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- Создан общий подход к синтезу замещенных индолов разных структурных типов, основанный на взаимодействии *o*-бромбензилкарбонильных соединений различного строения с первичными аминами и их аналогами (замещенными гидразинами и гидроксиламинами) с образованием соответствующих продуктов конденсации и их

последующей внутримолекулярной циклизации в результате аминирования связи углерод–галоген. Впервые показано, что циклизация может быть осуществлена со сравнимой эффективностью при использовании каталитических и некаталитических подходов к активации связи углерод–галоген. Продемонстрирована универсальность предложенного подхода и его применимость для синтеза других бензаннелированных пяти- и шестичленных гетероциклических соединений различных типов, в том числе бензофуранов, бензтиофенов, 1,4-бензоксазинов и 1,4-бензотиазинов.

- Разработано два независимых подхода к синтезу замещенных индолов, содержащих хиральный заместитель в положении 1 в энантимерно чистой форме, использующих хиральные спирты или первичные амины в качестве исходных соединений. На основе замещенных индолов, содержащих хиральный заместитель в положении 1, предложены и впервые реализованы высокоэффективные методы синтеза других производных индола, отличающиеся высокой стереоселективностью и позволяющие синтезировать указанные производные индола в энантимерно чистой форме.

- Разработаны методы C-арилирования анионов 1,3-дикетонов, β-цианоэфиров и β-кетэфиров и S-арилирования тиокарбонилатов калия арилгалогенидами при применении видимого света в качестве единственного активатора реакций. Внутримолекулярный вариант реакции с образованием связи углерод–углерод был применен для развития нового подхода к синтезу производных индола в результате образования связи C3–C3a. Доказана радикальная природа открытых реакций, предложен механизм генерирования радикальных интермедиатов и образования новых связей, включающий формирование электронного донорно-акцепторного комплекса между реагентами и его активацию видимым светом.

- Обнаружены новые реакции N-оксидов пиридинов. Разработаны региоселективные методы введения фрагментов третичных аминов различной природы, третичных фосфинов и атома серы в положение C2 пиридинового кольца. Продемонстрирован большой синтетический потенциал соответствующих четвертичных аммониевых солей, полученных из 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана и пиридина, а также соответствующих четвертичных фосфониевых солей. Предложена и реализована стратегия обращения полярности положения C2 пиридинового кольца, включающая стадию образования четвертичных (пиридин-2-ил)фосфониевых солей. Разработаны существенно новые подходы к синтезу разнообразных N-(пиридин-2-ил)-замещенных пиперазинов, 2-аминопиридинов, тиено[2,3-b]хинолинов, 2,2'-

-бипиридинов и новый метод хемо- и региоселективного α -монодейтерирования пиридинового кольца.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- реакция Ульмана, катализируемая солями меди и железа, служит эффективным инструментом конструирования бициклической системы индола и структурно родственных гетероциклических систем;

- реакции арилгалогенидов с образованием связей C–C, C–N, C–S в синтезе C-ариллированных метиленактивных соединений, S-арилтикарбоксилатов и замещенных индолов, традиционно реализуемые с применением катализаторов на основе благородных и других переходных металлов, могут быть реализованы без участия катализаторов при использовании альтернативных подходов к активации связи углерод–галоген;

- замещенные индолы с хиральным заместителем при атоме азота служат эффективными исходными соединениями для стереоселективного синтеза других производных индолов;

- неизвестные ранее реакции дезоксигенативной C–H-функционализации N-оксидов пиридинов с образованием связей C–N, C–S и C–P позволяют получать синтетически полезные производные пиридина, обладающих большим потенциалом для дальнейших превращений. 4/7-Амино-2-метиленденны являются удобными прекурсорами для дивергентного синтеза различных 4/7-азолил-2-метиленденов.

На заседании 25.06.2025 года диссертационный совет принял решение присудить Карчава Александру Вахтанговичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия - 7 человек, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 14, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель совета,
академик РАН, д.х.н., профессор

Белецкая И. П.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.
25 июня 2025 года