

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Карчава Александра Вахтанговича на тему «Новые подходы к синтезу и функционализации органических соединений без использования катализаторов на основе благородных металлов» представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

В последние десятилетия особое значение приобрела разработка методов органического синтеза, которые не только отличаются высокой эффективностью, но также обеспечивают низкую себестоимость получаемых соединений, сохранение природных ресурсов и бережное отношение к окружающей среде. Методы синтеза, основанные на использовании благородных металлов в качестве катализаторов и реагентов, которые находят широкое применение при получении современных лекарственных препаратов, агрохимикатов, функциональных материалов и других социально значимых соединений не в полной мере соответствуют перечисленным выше критериям. Благородные металлы характеризуются ограниченной доступностью, высокой стоимостью и токсичностью, а их регулярное применение в различных областях человеческой деятельности может привести к их полной недоступности в ближайшем будущем. По этой причине, одной из важнейших задач современной химической науки является создание альтернативных методов органического синтеза, исключающих применение благородных металлов. Диссертационная работа А. В. Карчава направлена на решение именно этой задачи применительно к синтезу замещенных гетероциклических соединений различных классов, а также арилированных метиленактивных соединений и тиокарбоксилатов – структурных фрагментов молекул лекарственных препаратов, объектов исследований медицинской химии и реагентов тонкого органического синтеза.

В работе предложены новый эффективный подход к синтезу замещенных индолов из *o*-бромбензилкарбонильных соединений и первичных аминов в результате циклизации с образованием связи C–N, при катализе солями меди, железа, а также в условиях «катализа электронами» без использования переходных металлов со сравнимой эффективностью. Обнаруженный общий характер метода позволил при незначительных вариациях исходных соединений осуществить синтез труднодоступных ранее производных индола различных структурных типов, а также родственных гетероциклических соединений – бензофуранов, бензотиофенов, бензоксазинов и бензотиазинов. Разработанные методы были использованы для синтеза производных индола, содержащих хиральный заместитель при атоме азота и впервые продемонстрирована возможность использования таких соединений для стереоселективного синтеза других производных индолов, проявляющих широкий спектр биологической активности.

Особый практический интерес вызывают обнаруженные реакции C-арилирования метиленактивных соединений и S-арилирования тиокарбоксилатов использующие видимый свет в качестве единственного активатора реакций. Хотя реакции этого типа могут быть осуществлены с использованием катализаторов на основе благородных и других переходных металлов, «некаталитический» вариант привлекает мягкими условиями позволяющими избежать ряда нежелательных побочных процессов.

В результате диссертационной работы А. В. Карчава значительное расширение получила методология дезоксигенативной C–H-функционализации гетероциклических N-оксидов. В частности, особого упоминания заслуживает разработанный подход к обращению полярности положения C₍₂₎ пиридинового кольца в результате генерирования

гипервалентного соединения фосфора, что позволяет осуществлять функционализацию пиридинового кольца электрофильными реагентами без необходимости генерирования (пиридин-2-ил)литий- и -магниорганических соединений.

Диссертация А. В. Карчава представляет собой цельное исследование, выполненное на актуальную тему, и вносит значительный вклад в развитие органической химии. Высокий уровень научной новизны определяется совокупностью полученных результатов. Разработанные легко осуществимые и эффективные методы синтеза, не требующие использования дорогостоящих катализаторов будут полезны для синтетического сообщества. Найденные новые реакции и новые представления о реакционной способности ряда органических соединений представляют интерес для развития новых направлений исследований.

После ознакомления с авторефератом можно заключить, что диссертация Карчава А. В. «Новые подходы к синтезу и функционализации органических соединений без использования катализаторов на основе благородных металлов» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени доктора 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 Карчава Александр Вахтангович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заведующий лабораторией органического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,

Доктор химических наук по специальности
02.00.03 – органическая химия

Асаченко Андрей Федорович

Почтовый адрес:
199991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29
ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН»
Телефон: +74956475927, доб. 315
Адрес электронной почты: aasachenko@ips.ru

Подпись А. Ф. Асаченко заверяю:
Ученый секретарь ИНХС РАН
доктор химических наук

Костина Ю. В.