

на автореферат диссертации **Карчавы Александра Вахтанговича** "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

Диссертационная работа А.В. Карчава – масштабное исследование, посвященное 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, отвечающих принципам "устойчивого развития" и направленных на разработку синтетических методов, применимых в медицинской химии, вполне очевидна.

Итогом работы соискателя стало создание общего подхода к синтезу полизамещенных индолов, основанного на взаимодействии *o*-бромбензилкарбонильных соединений с первичными аминами, гидразинами и гидроксиламинами. Продемонстрирована универсальность предложенной стратегии и её применимость для синтеза других бензаннелированных пяти- и шестичленных гетероциклов - бензофуранов, бензтиофенов, 1,4-бензоксазинов и 1,4-бензотиазинов. На основе замещенных индолов, содержащих хиральный заместитель в положении 1, предложены и впервые реализованы высокоэффективные методы синтеза аналогов биологически активных соединений - 1,2,3,4-тетрагидропиразинойндолов, 1,2,3,4,10,10а-гексагидропиразинойндолов и 2-(1H-индол-2-ил)-2,3-дигидропиридин-4-онов.

Изучены инициируемые видимым светом реакции арилирования метиленактивных и S-нуклеофильных соединений электронодефицитными арилгалогенидами и солями диарилиодония. 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, существенно расширяющие возможности их использование в органическом синтезе. В этом плане хотелось бы отметить реакцию, представленную на рис. 23 – превращение N-оксидов **92** в 2-аминопиридины **109**. Это превращение достойно быть представленным в учебниках по химии гетероциклических соединений как альтернатива аминированию по Чичибабину.

Следует подчеркнуть, что во всех случаях диссертант обсуждает границы применимости перечисленных превращений и, что особенно ценно, демонстрирует возможности их использования для модификации фармацевтических препаратов и других биологически значимых молекул.

Новизну и значимость проведённых исследований подчёркивает факт публикации их результатов в высокорейтинговых научных журналах, включая *The Journal of Organic Chemistry*, *Organic Letters*, *Advanced Synthesis and Catalysis*, *RSC Advances*. Отдельно стоит отметить соавторство соискателя в пяти обзорных статьях, имеющих прямое отношение тематике исследования. Статьи в полной мере отражают представленные в автореферате итоги работы.

Хотелось бы подчеркнуть высокое качество автореферата, прекрасный язык и четкость изложения. Публикации в полной мере отражают итоги работы.

Вопросы и замечания:

1. Из рис. 6 следует, что превращение кетонов **18** в имины **19** осуществляли в присутствии $Ti(OBu-t)_4$, а дальнейшую гетероциклизацию в индолы **17a** – в присутствии медного катализатора. Поскольку превращение проводили в одном реакторе, то возникает вопрос не оказывал ли $Ti(OBu-t)_4$ какого-либо влияния на вторую стадию? Ответить на этот вопрос могло введение в реакцию Ульмана заведомо приготовленного ими́на **19**.

2. В заключении, на с.47 автореферата, сказано: “Впервые показано, что циклизация может быть осуществлена со сравнимой эффективностью при использовании каталитических и **некаталитических** подходов к активации связи углерод–галоген.” Корректно ли называть методы, в которых не используются соединения переходных металлов, некаталитическими? Ведь речь идет о реакциях в присутствии *трет*-бутилата калия или DBU, очевидно, способствующих депротонированию имида, т.е. о катализируемых основаниях процессах.

Судя по автореферату, диссертация 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».

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. ;
e-mail: agulevskaya@sfedu.ru

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

Декан химического факультета
Южного федерального университета

05.06.2025 г.