

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 022.004.02,
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
(Министерства науки и высшего образования Российской Федерации)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 23 сентября 2020 года, протокол № 27

о присуждении Меляшовой Анне Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Синтез и свойства производных пирролина с экзоциклической двойной связью углерод-углерод»** по специальности 02.00.03 – Органическая химия, принята к защите 13 июля 2020 года, протокол № 19, диссертационным советом Д 022.004.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Меляшова Анна Сергеевна**, 1993 года рождения, в 2015 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по специальности «Химия»; с 2016 г. по настоящее время обучается в очной аспирантуре ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки Органическая химия (02.00.03). С 2017 года по настоящее время работает в должности старшего лаборанта лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Газизов Альмир Сабирович, ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Официальные оппоненты:

Газизов Мукайтис Бариевич, гражданин Российской Федерации, профессор кафедры органической химии Казанского национального исследовательского технологического университета,

Курбангалиева Альмира Рафаэловна, гражданка Российской Федерации, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории медицинской химии Харитоновым Юрием Викторовичем, указал, что диссертационная работа Меляшовой А.С. «Синтез и свойства производных пирролина с экзоциклической двойной связью углерод-углерод» является наукоемким и полноценным научным исследованием, результаты которого обладают научной новизной и представляют существенный интерес для специалистов занимающихся химией пирролидина. По полноте решаемых задач диссертационная работа **соответствует критериям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней»**, утвержденного постановлением

Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Меляшова Анна Сергеевна достойна присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики исследования диссертационной работы и областью научных интересов как ведущей организации, так и официальных оппонентов, являющихся ведущими специалистами в области органического синтеза, химии гетероциклических соединений и биологически активных веществ.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

- к.х.н. Арсеньева Максима Вячеславовича (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород), *отзыв содержит вопрос о возможности применения основного катализа в синтезе 2-замещенных пирролидинов, а также вопрос о строении солей пиррола и индола в обсуждаемых реакциях;*
- д.х.н., профессора Верещагиной Яны Александровны (Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань), *отзыв содержит вопрос об оценке термодинамической стабильности катионов, обсуждаемых в предполагаемом механизме реакции;*
- д.х.н., профессора Перевалова Валерия Павловича (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва), *отзыв содержит вопросы о катализаторе, участвующем в циклизации N-(4,4-диэтоксибутил)-1-арилметанимина 4, о роли неподеленной электронной пары при атоме азота при обсуждении механизма реакции, а также вопрос о резком увеличении выхода соединения 12a при изменении условий реакции;*

- к.х.н. Зориной-Тихоновой Екатерины Николаевны (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва), *отзыв без замечаний*;
- д.х.н. Заварзина Игоря Викторовича (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва), *отзыв без замечаний*.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 статей, из них 6 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые работы:

1. Smolobochkin, A.V. Tandem Intramolecular Cyclisation/1,3-Aryl Shift in *N*-(4,4-Diethoxybutyl)-1-Arylmethanimines (Kazan Reaction): Synthesis of 3-Benzylidene-1-Pyrrolines / A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, **A.S. Melyashova**, J.K. Voronina, A.G. Strel'nik, S.Z. Vatsadze, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.A. Fedorova, O.G. Sinyashin // RSC Adv. - 2017. - V.7, № 80. - P.50955–50960.
2. **Melyashova, A.S.** Convenient Synthesis of 2-(Het)Arylpyrrolidines via Stable 1-Pyrrolinium Salts / **A.S. Melyashova**, A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, J.K. Voronina, A.R. Burilov, M.A. Pudovik // Tetrahedron. - 2019. - V.75, № 47. - P.130681.
3. Смолобочкин, А.В. Синтез 2-арилпирролидинов на основе реакции 3-арилиден-1-пирролинов с фенолами / А.В. Смолобочкин, **А.С. Меляшова**, А.С. Газизов, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик // ЖОХ. - 2018. - Т.88, № 9. - С.1566–1569.
4. Smolobochkin, A.V. Acid-Catalyzed Cascade Reaction of 4-Aminobutanal Derivatives with (Hetero)Aromatic Nucleophiles: A Versatile One-Pot Access to 2-(Hetero)Arylpyrrolidines. / A.V. Smolobochkin, T.S. Rizbayeva, **A.S.**

Melyashova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.G. Sinyashin, A.S. Gazizov // ChemistrySelect. - 2019. - V.4, № 32. - P.9322–9330.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

обнаружена новая каскадная кислотнo-катализируемая внутримолекулярная циклизация *N*-(4,4-диэтоксибутил)-1-арилметаниминов, приводящая к образованию α,β -непредельных циклических иминов, а именно 3-арилиден-1-пирролинов;

установлено, что в результате внутримолекулярной циклизации *N*-(4,4-диэтоксибутил)-1-арилметаниминов образуются исключительно *E*-изомеры 3-арилиден-1-пирролинов;

установлено, что наличие электронодонорных заместителей в арильном фрагменте *N*-(4,4-диэтоксибутил)-1-арилметаниминов способствует протеканию реакции, в то время как наличие акцепторных заместителей ей препятствует;

на основании полученных данных, анализа литературы и данных проведенных модельных экспериментов **предложен** механизм внутримолекулярной циклизации *N*-(4,4-диэтоксибутил)-1-арилметаниминов, включающий в себя перегруппировку, сопровождающуюся миграцией арильного фрагмента;

установлено, что взаимодействие (*E*)-4-(4-хлорбензилиден)-3,4-дигидро-2*H*-пиррола с различными бромалканами с высокими выходами приводит к образованию новых солей 3-арилиден-1-алкил-1-пирролиния;

установлено, что взаимодействие солей 3-арилиден-1-пирролиния с фенолами, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном, 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном, индолем, пирролом, 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном, ацетоном приводит к образованию новых 2-замещенных пирролидинов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

обнаружена неизвестная ранее внутримолекулярная кислотно-катализируемая реакция *N*-(4,4-диэтоксипентил)-1-арилметаниминов, которая приводит к образованию 3-арилиден-1-пирролинов; на основании полученных результатов предложен ее возможный механизм, а также определены оптимальные условия проведения этого процесса;

впервые **изучено** взаимодействие солей 3-арилиден-1-пирролинов с фенолами, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном, 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном, индолом, пирролом, 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном, ацетоном, приводящее к образованию 2-замещенных пирролидинов, выявлены основные закономерности этих процессов и факторы, влияющие на их синтетический результат.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

предложен новый метод синтеза 1-пирролинов, содержащих в третьем положении двойную экзоциклическую связь углерод-углерод на основании новой каскадной внутримолекулярной циклизации *N*-(4,4-диэтоксипентил)-1-арилметаниминов. Метод позволяет получать 3-арилиден-1-пирролины с выходами от умеренных до количественных в одну стадию и без использования дорогостоящих и токсичных реагентов и/или катализаторов;

разработан метод получения новых 2-арилпирролидинов и 2-(гетероциклил)пирролидинов реакцией 3-арилиден-1-пирролинов с фенолами, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном, 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном, индолом, пирролом, 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном, ацетоном; оптимизированы условия проведения реакции;

разработан метод синтеза производных 1-(пирролидин-2-ил)пропан-2-она – аналогов алкалоида гигрина – взаимодействием солей 3-арилиден-1-пирролиния с ацетоном.

Оценка результатов исследования выявила: достоверность результатов проведенных исследований подтверждается обоснованным использованием современных физических (спектроскопия ЯМР, масс-

спектрометрия, рентгеноструктурный анализ) методов, непротиворечивостью полученных результатов, их взаимной согласованностью и соответствием экспериментальных и имеющихся литературных данных.

Личный вклад соискателя заключается в изучении и обобщении литературы по теме исследования, участии в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп.9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842).

На заседании 23 сентября 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Меляшовой А.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали за - 19, против - нет, воздержались – нет.

Председатель диссертационного совета,

академик РАН

Синяшин Олег Герольдович

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

Торопчина Асия Васильевна

23.09.2020 г.