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 23.09.2020 г., протокол № 26

о присуждении Ризбаевой Танзиле Салиховне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Взаимодействие производных 4,4-диэтоксибутан-1-амина с пиразолонами: синтез новых 2-замещенных пирролидинов» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 13 июля 2020 года, протокол № 20, диссертационным советом Д 022.004.02, действующим 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 г.

Соискатель, Ризбаева Танзиля Салиховна, 1992 года рождения, в 2016 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по специальности Химическая технология органических соединений азота; с 2016 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). В настоящее время также работает в должности младшего научного сотрудника 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:

Гаврилова Елена Леонидовна, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук, доцент, заведующая кафедрой органической химии Казанского национального исследовательского технологического университета;

Стойков Иван Иванович, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор 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 Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург) в своем положительном заключении, составленном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Филяковой Верой Ивановной указала, что «по объему выполненной работы, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа [Т.С. Ризбаевой] является законченным научным исследованием и полностью соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Ризбаева Танзиля Салиховна заслуживает присуждения 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 органической химии, в том числе по органическому синтезу и химии гетероциклических соединений.

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

- д.х.н., профессора РАН Скатовой Александры Анатольевны (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород); *отзыв содержит вопросы по механизму внутримолекулярной реакции ацеталя*;
- к.х.н. Никитиной Полины Андреевны (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва); *отзыв содержит вопросы, касающиеся выходов продуктов при использовании различных исходных соединений; таутомерии полученных соединений и их биологической активности*;
- д.х.н, профессора РАН Вацадзе Сергея Зурабовича (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва); *отзыв без замечаний*;
- к.х.н. Суслова Евгения Владимировича (Новосибирский институт органической химий им. Н.Н. Ворожцова СО РАН); *в качестве замечаний отмечено отсутствие выходов некоторых целевых и побочных продуктов, имеются предложения по механизму образования 2-(пиразол-4-ил)пирролидин-1-карбоксамидов; отзыв содержит также вопросы о роли трифторуксусной кислоты в синтезе 2-замещенных пирролидинов;*
- д.х.н. Артемьева Александра Викторовича (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск); *отзыв без замечаний.*

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 4 статьи, все 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. Acid-Catalyzed Intramolecular Imination / Nucleophilic Trapping of 4-Aminobutanal Derivatives: One-Pot Access to 2-(Pyrazolyl)Pyrrolidines / A.V. Smolobochkin, **T.S. Rizbayeva**, A.S. Gazizov, J.K. Voronina, A.B. Dobrynin, A.V. Gildebrant, A.G. Strelnik, I.S. Sazykin, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, M.A. Sazykina // European J. Org. Chem. - 2019. - V.2019, № 33. - P.5709–5719.
2. Smolobochkin, A.V. Acid-Catalyzed Cascade Reaction of 4Aminobutanal 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.
3. Смолобочкин, А.В. Кислотно-катализируемая реакция (4,4-диэтоксибутил)мочевин с 5-пиразолонами. Синтез 2-пиразолилпирролидинов / А.В. Смолобочкин, **Т.С. Ризбаева**, А.С. Газизов, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик // ЖОрХ. - 2018. - Т.54, № 3. - С.499–501.
4. Смолобочкин, А.В. Синтез 2-(пирролидин-1-ил)пиримидинов взаимодействием N-(4,4-диэтоксибутил)пиримидин-2-амина с (гетеро)ароматическими С-нуклеофилами / А.В. Смолобочкин, **Т.С. Ризбаева**, А.С. Газизов, Ю.К. Воронина, Е.А. Чугунова, Н.И. Акылбеков, Н.О. Аппазов, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик // ХГС. - 2019. - Т.55, № 6. - С.523–528.

Диссертационный совет отмечает, что автором

впервые показано, что взаимодействие 1-(4,4-диэтоксибутил)мочевин с производными пиразол-5-она в присутствии кислотного катализатора приводит к ранее неизвестным производным пирролидина – 2-(пиразол-4-ил)пирролидин-1-карбоксамидам;

установлено, что наличие в арильном фрагменте 1-(4,4-диэтоксибутил)-3-арилмочевины или пиразол-5-она электроноакцепторных заместителей препятствует реакции и снижает выход целевых соединений, в то время как наличие электронодонорных его увеличивает;

впервые установлено, что кислотно-катализируемая реакция *N*-(4,4-диэтоксибутил)сульфониламидов и 1-сульфонил-2-этоксипирролидинов с пиразол-5-онами приводит к образованию новых 1-сульфонил-2-(пиразол-4-ил)пирролидинов;

обнаружена новая реакция *N*-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидов и 1-сульфонил-2-этоксипирролидинов с 3-амино-1-фенил-2-пиразол-5-оном, приводящая к образованию конденсированных гетероциклических соединений – производных 1,2-дигидро-3*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-3-она;

впервые получены различные 2-(2-(гетероциклил)пирролидин-1-ил)пиримидины на основе катализируемой трифторуксусной кислотой реакции гетероциклических *C*-нуклеофилов с *N*-(4,4-диэтоксибутил)-пиримидин-2-амином.

синтезировано **43** новых 2-замещенных производных пирролидина.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

обнаружена ранее неизвестная реакция *N*-замещённых производных 4,4-диэтоксибутан-1-амина (1-(4,4-диэтоксибутил)мочевин, *N*-(4,4-диэтоксибутил)сульфониламидов, *N*-(4,4-диэтоксибутил)пиримидин-2-амина) с пиразолонами в присутствии кислотного катализатора, приводящая к образованию 2-пиразолилпирролидинам и определены оптимальные условия проведения этого процесса;

установлено, что гетероциклические *C*-нуклеофилы (4-гидроксикумарин, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он) также вступают в реакцию с *N*-(4,4-диэтоксибутил)-пиримидин-2-амином с образованием различных 2-(2-(гетероциклил)пирролидин-1-ил)пиримидинов;

показана возможность получения конденсированных гетероциклических соединений – производных 1,2-дигидро-3*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-3-она взаимодействием *N*-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидов и 1-сульфонил-2-этоксипирролидинов с 3-амино-1-фенил-2-пиразол-5-оном.

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

разработан простой и удобный в реализации метод синтеза ранее неизвестных 2-(пиразол-4-ил)пирролидин-1-карбоксамидов взаимодействием

1-(4,4-диэтоксибутил)мочевин с производными пиразол-5-она в присутствии кислотного катализатора;

разработан новый метод синтеза ранее неизвестных 1-сульфонил-2-(пиразол-4-ил)пирролидинов и 1-сульфонил-2-(пиразолидин-1-ил)пирролидинов, базирующийся на кислотно-катализируемом взаимодействии *N*-(4,4-диэтоксибутил)сульфониламидов либо 1-сульфонил-2-этоксипирролидинов с пиразол-5-онами и 1-фенил-3-пиразолидоном, соответственно;

впервые получены производные 1,2-дигидро-3*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-3-она, содержащие сульфониламидные заместители, на основе реакции *N*-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидов и 1-сульфонил-2-этоксипирролидинов с 3-амино-1-фенил-2-пиразол-5-оном в присутствии трифторуксусной кислоты. Следует отметить, что в литературе отсутствуют примеры синтеза производных пиразоло[3,4-*b*]пиридинов в результате двухкомпонентной реакции алифатических ацеталей или альдегидов с аминопиразолонами, равно как и сведения о пиразоло[3,4-b]пиридинах, имеющих в своём составе сульфониламидные фрагменты;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов проведённых исследований подтверждается использованием большого набора спектральных методов: спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C, 2D ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа;

использованы современные базы данных, методы сбора и обработки исходной информации и полученных результатов, такие как Scopus, SciFinder, MestreNova, Origin, и др.

Личный вклад соискателя заключается в проведении анализа литературных данных, выполнении экспериментальной части работы, анализе и обработке данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным п. 9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842). Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На заседании 23 сентября 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Ризбаевой Т.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 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали за - 19, против – «нет».

Председатель диссертационного совета,
академик РАН Синяшин Олег Герольдович

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Торопчина Асия Васильевна

23.09.2020 г.