



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «ЯГТУ»

Е.О. Степанова

«14» июля 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

расширенного заседания кафедры «Органическая и аналитическая химия» Института химии и химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Диссертационная работа аспиранта Меркуловой Екатерины Андреевны «Синтез, структура и свойства соединений ряда 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана» на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3 «Органическая химия» выполнена на кафедре «Органическая и аналитическая химия» Института химии и химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

В 2018 году Меркулова Е.А. с отличием окончила программу специалитета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

В том же году Меркулова Е.А. поступила в очную аспирантуру на кафедру «Органическая и аналитическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» и направленности «Органическая химия».

Научный руководитель: Колобов Алексей Владиславович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Органическая и аналитическая химия» ФГБОУ ВО «ЯГТУ».

Тема диссертации утверждена приказом ФГБОУ ВО «ЯГТУ» № 1305/3 от 15.11.2018, научный руководитель назначен приказом ФГБОУ ВО «ЯГТУ» № 1124/3 от 24.09.2018.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано Меркуловой Е.А. в 2022 году федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

Диссертационная работа была заслушана на заседании кафедры «Органическая и аналитическая химия» Института химии и химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет». По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Присутствующие отметили большой объем выполненной работы и ее новизну, а также оригинальность полученных результатов.

Диссертационная работа Меркуловой Е. А. посвящена разработке одnoreакторного метода для получения 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов, в основе которого лежит реакция Дильса-Альдера α,β -ненасыщенных тиокетонов (генерируется *in situ*) и диенофилов различного строения. Описанный в диссертации метод впервые позволил получать 3,4-дигидро-2*H*-тиопираны в количествах, достаточных для изучения их химических свойств.

Научная новизна.

Продемонстрирована возможность одnoreакторного подхода к синтезу 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов и их конденсированных аналогов, включающего в себя тионирование и гетеро реакцию Дильса-Альдера.

Впервые синтезированы оригинальные мостиковые лактоны и тиолактоны, содержащие структуру тетрагидро-2*H*-тиопирана.

Впервые установлено, что галогенирование и окисление 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты приводит к продуктам дегидрирования тиопиранового фрагмента.

Установлены особенности поведения тиопиранов, их S-оксидов и S, S-диоксидов в условиях реакции окислительного азиридирования. Обнаружено, что в зависимости от степени окисления серы образуются принципиально различные продукты: «енамин», «сульфоксиимин», «азиридин».

Теоретическая и практическая значимость.

Выполнены и систематизированы исследования методов синтеза замещённых 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов их производных. Разработаны подходы, значительно облегчающие синтез 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов и обеспечивающие более высокий выход в сравнении с известными методами.

Изучены возможности функционализации 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов. Получены оригинальные соединения на их основе: лактоны, кислоты, амиды, пиридазины, галогенпроизводные, азиридины, енамины, различные сульфоны и сульфоксиды, Синтезировано более 80 новых соединений, представляющих интерес для поиска новых биологически активных соединений.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации, состоит в получении научных результатов, изложенных в работе, в обзоре исследований по теме исследования, их систематизации и описании. Автором научной квалификационной работы была разработана простая и эффективная методика синтеза замещенных 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов, изучены условия и ограничения метода. Соискатель самостоятельно выполнил широкий ряд экспериментов и интерпретировал физико-химические параметры исследуемых соединений. Диссертантом выдвинуты научные предположения и сформулированы выводы. Результаты научной работы докладывались на 9 российских и международных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах (WoS, Scopus).

Основные публикации по теме диссертации

1. Merkulova, E. A. A convenient synthesis of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid derivatives / E.A. Merkulova, A. V. Kolobov, K. L. Ovchinnikov // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – V. 68, № 3. – P. 606-609. [Изв. АН, Сер. Хим. – 2019. – Т. 68. – С. 606-609.]
2. Merkulova, E. A. Unsaturated carboxylic acids in the one-pot synthesis of novel derivatives of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran / E.A. Merkulova, A. V. Kolobov, K. L. Ovchinnikov, V. N. Khrustalev, V. G. Nenajdenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2021. – V. 57. – P. 245-252. [Хим. Гетероцикл. Соед. – 2021. – Т. 57. – С. 245-252.]
3. Merkulova, E. A. Bromination of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran derivatives / E. A. Merkulova, A. V. Kolobov, K. L. Ovchinnikov, O. A. Belyaeva, V. V. Plakhtinskii, V. G. Nenajdenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2021. – V. 57. – P. 837. [Хим. Гетероцикл. Соед. – 2021. – Т. 57. – С. 837-840.]
4. Merkulova, E. A. Oxidative addition of *N*-aminophthalimide to 3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans, their *S*-oxides, and *S,S*-dioxides / E.A. Merkulova, A. V. Kolobov, M.A. Kuznetsov, D.V. Spiridonova, A.S. Pankova // Tetrahedron Letters. – 2022. – V. 94. – P.153715-153718.
5. Merkulova, E. A. Diene-transmissive hetero-Diels–Alder reaction of distyryl thioketone / E.A. Merkulova, A. V. Kolobov, K. L. Lyssenko, V. G. Nenajdenko // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32. – P. 384-385.

Дополнительные публикации

6. Патент № 2670977 РФ. Способ получения производных 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана / Е. А. Меркулова, А. В. Колобов, К. Л. Овчинников // ФГБОУВО «ЯГТУ». – Заявл. 09.04.2018. Опубликовано: 26.10.2018, Бюл. № 30.
7. Меркулова, Е. А. Удобный метод синтеза соединений ряда 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана / Е. А. Меркулова, А. В. Колобов // V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии. Тезисы докладов. – Владикавказ, 10-14 сентября 2018 г. – С. 354.

8. Меркулова, Е. А. Перспективы использования соединений ряда пирана и тиопирана для создания лекарств / Е. А. Меркулова, А. В. Колобов // Медицинский профессорский форум «Межотраслевая интеграция и передовые технологии в здравоохранении». Тезисы докладов. – Ярославль, 5-6 декабря 2018 г. – С. 90-91.
9. Меркулова, Е. А. One-pot синтез 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов / Е. А. Меркулова // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2019». Материалы конференции – Москва, 8-12 апреля 2019 г. – С. 307.
10. Меркулова, Е. А. Domino-reaction in one-pot synthesis of the 3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans / Е. А. Меркулова, А. В. Колобов // XI международная конференция по химии для молодых учёных «Менделеев 2019». Материалы конференции. – Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 г. – С.300.
11. Меркулова, Е. А. Синтез и свойства соединений ряда 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана / Е. А. Меркулова, А. В. Колобов // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Материалы конференции. – Иваново, 20-24 апреля 2020 г. – С. 39.
12. Беляева, О. А. Синтез и свойства галогенпроизводных 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана / О. А. Беляева, Е. А. Меркулова, А. В. Колобов // Семьдесят третья всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (ЯГТУ). Материалы конференции. – Ярославль, 20 апреля 2020 г. – С. 109.
13. Беляева, О. А. Исследование реакции окисления в ряду замещенных 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов / О. А. Беляева, Е. А. Меркулова, А. В. Колобов // Семьдесят четвертая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (ЯГТУ). – Ярославль, 21 апреля 2021 г. – С. 42.
14. Колобов, А. В. Синтез и дальнейшие превращения 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов / А. В. Колобов, Е. А. Меркулова, М. В. Старостин, К. Л. Овчинников // Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021». Тезисы докладов. – Сочи, 12-16 октября 2021 г. – С. 568.
15. Kolobov, A. V. Stereochemical aspects of the synthesis of substituted 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran and their transformations / A. V. Kolobov, E. A. Merkulova, M. V. Starostin // North Caucasus Organic Chemistry Symposium 2022 «NCOCS-2022». Book of abstracts. – Stavropol, 18-22 April 2022 г. – P. 177.

Текст диссертации соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно.

Работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.3 «Органическая химия» в пункте 1 «Выделение и очистка новых соединений», пункте 2 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», пункте 7 «Выявление закономерностей типа структура-свойство» по химической отрасли наук.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Меркуловой Е. А. является завершенной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования.

Диссертация на тему «Синтез, структура и свойства соединений ряда 3,4-дигидро-2*H*-тиопирана» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3 «Органическая химия».

Заключение принято на расширенном заседании кафедры «Органическая и аналитическая химия» Института химии и химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

На заседании присутствовало 14 человек. Результаты голосования: «за» - 14 человек, «против» - 0 человек, «воздержались» - 0 человек, протокол № 10 от 9 июня 2022 года.

Председатель,
заведующий кафедрой «Органическая
и аналитическая химия», к.х.н., доцент



К.Л. Овчинников

Секретарь,
доцент кафедры «Органическая
и аналитическая химия», к.х.н., доцент



О.С. Горячева