

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Османова В.К. о диссертационной работе Аксеновой Натальи Алексеевны на тему «Синтез аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами» представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Аксеновой Н.А., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвящена синтезу аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами, в роли которых выступают различные 1,3-оксазолидины, 1,3-оксазинаны и дигидро-3,1-бензоксазины. Насыщенные пяти- и шестичленные гетероциклы содержащие атомы азота и кислорода, являются весьма значимыми и интересными классами органических соединений. Это обусловлено широким спектром их биологической активности и возможностью использования в качестве лигандов в координационной химии. Кроме того, эти соединения легко раскрывают цикл и могут служить ценными синтонами в органическом синтезе.

Наличие металлтрикарбонильных фрагментов, в частности хромтрикарбонильной группы, способно существенно расширить область применения данных соединений в биомедицине и химическом синтезе. Использование хромтрикарбонильных комплексов в биомедицинских целях обусловлено, прежде всего, их уникальными спектроскопическими характеристиками, в частности наличием очень интенсивных характеристических полос поглощения СО-групп в средней ИК-области, что позволяет проводить чувствительное детектирование даже в сложных биологических матрицах. Наличие в таких соединениях хромтрикарбонильной группы, обладающей большим объемом и выраженными электроноакцепторными свойствами, способствует протеканию высокодиастерео- и энантиоселективных синтезов с участием этих соединений.

Поэтому, такие соединения, с одной стороны, представляют теоретический интерес для химии гетероциклических и координационных соединений, с другой, потенциально, могут быть широко использованы в практических целях.

В связи с этим разработка новых методов синтеза аренхромтрикарбонильных комплексов с азот- и кислородсодержащими гетероциклическими соединениями, является актуальной научной задачей, а актуальность выбора объектов исследования не вызывает сомнений.

Объем и структура диссертации.

Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 197 страницах машинописного текста, включает 23 схемы, 60 рисунков, 18 таблиц.

Во введении сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы, ее научная и практическая значимость. Н.А. Аксенова обосновывает выбор объектов исследования, выдвигает выносимые на защиту положения.

Литературный обзор, занимающий 75 страниц, состоит из 3 больших разделов, которые включают в себя литературные данные о синтезе, химических свойствах и биологической активности 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов.

В главе **“Обсуждение результатов”**, занимающей 48 страниц, представлены полученные автором результаты по синтезу и производных 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов и их комплексов с аренхромтрикарбонильной группой в реакциях карбонильных соединений с аминспиртами и в реакциях свободных гетероциклов с триамминхромтрикарбонилем.

Из полученных результатов видно, что автором проделана большая кропотливая работа по разработке общих стратегий и отдельных методов синтеза изучаемых соединений.

В главе **“Экспериментальная часть”** приведены методики синтеза и физико-химические характеристики для всех полученных автором соединений. Сама экспериментальная часть изложена понятно и подробно.

Выводы, сформулированные на основании второй и третьей части, вполне обоснованы.

Список литературы, включающий 389 наименований, оформлен по правилам ГОСТа, предъявляемым к квалификационным работам.

Научная новизна и значимость диссертационной работы заключается в следующем:

1. Реакцией конденсации 2-аминоэтанола, 3-аминопропанола-1, их N-фенил- и N-фенилхромтрикарбонильных производных с различными альдегидами впервые синтезированы координированные с аренхромтрикарбонильной группой оксазолидины и оксазинаны.

2. Реакцией конденсации 2-аминобензилового спирта и (η⁶-2-аминобензилового спирта)хромтрикарбонила с рядом альдегидов и кетонов впервые получены новые η⁶-(арен)хромтрикарбонильные комплексы дигидро-3,1-бензоксазинов.

3. Разработан метод синтеза аренхромтрикарбонильных комплексов реакцией 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов, дигидро-3,1-бензоксазинов и их ацилированных по азоту производных с триамминхромтрикарбонилем

Важнейшим достоинством диссертации является проведенная диссертантом большая и кропотливая работа по установлению точной структуры полученных соединений, что, несомненно, представляет большой интерес для других химиков, работающих в этой области.

В ходе работы впервые синтезировано и выделено много новых целевых соединений. Полученные результаты и разработанные методики синтеза, содержат важную информацию

для дальнейших исследований как в области органического синтеза в целом, так и в области синтеза аренхромтрикарбонильных комплексов, в частности.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Аксеновой Н.А. не вызывают сомнений. В ходе выполнения исследования были использованы современные методологические приёмы и методики органического синтеза международного уровня. Структуры всех синтезированных в работе соединений подтверждены с применением современных физико-химических методов анализа – РСА, ИК-ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

При изучении диссертационной работы и автореферата Аксеновой Н.А. возникли следующие замечания и уточняющие вопросы:

1. Литературный обзор включает в себя обширный материал по методикам синтеза 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов, однако содержит большое количество избыточной информации по их химическим свойствам, напрямую не относящейся к теме диссертации. В тоже время в нем отсутствуют какие-либо ссылки на синтез металлкарбонильных комплексов подобных полученным в работе, либо указание на неизвестность таких соединений и отсутствие данных по их синтезам.

2. В заключении к литературному обзору отсутствует общая оценка развития тематики диссертации и обоснование выбора объектов диссертационного исследования.

3. Для синтеза гетероциклических соединений в работе диссертант использовал тривиальные, коммерчески доступные реагенты (параформ, ацетальдегид, бензальдегид, аминоэтанол). Из содержания диссертации не понятно, какие из полученных в работе свободных (не содержащих аренхромтрикарбонильную группу) 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов получены диссертантом впервые, а какие были уже известны до начала данной работы и чем отличаются методики их синтеза от известных ранее?

4. Считаю, что название диссертации «Синтез аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами» не совсем соответствует строению полученных в работе аренхромтрикарбонильных комплексов, поскольку во всех полученных соединениях аренхромтрикарбонильная группа координируется не с гетероциклом, а с фенильным заместителем в нем.

Все высказанные замечания носят скорее дискуссионный характер. Они не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Аксеновой Н.А. является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Следует отметить, что автореферат и диссертационная работа написана

научным литературным языком и оформлена в соответствии с нормативными требованиями и очень легко читается.

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в российских журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук. Диссертационная работа Аксеновой Н.А. прошла серьезную апробацию, ее результаты докладывались и обсуждались на 10 научных конференциях самого высокого уровня.

Диссертация соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.3 – органическая химия: п.1 “Синтез, выделение и очистка новых соединений”, п.2 “Разработка новых и модификация существующих методов синтеза органических соединений”, п.3 “Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул”.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов диссертационная работа Аксеновой Н.А. “Синтез аренихромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами” полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор Аксенова Наталья Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

Профессор кафедры “Производственная безопасность, экология и химия” Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, д.х.н., доцент
(1.4.3 — Органическая химия)

25.08.2021



Османов Владимир Кимович

Контактная информация:

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

Тел.: 8-9030543705; e-mail: tantalovk@yandex.ru

Подпись Османова В.К. заверяю:

Ученый секретарь НГТУ им. Р.Е. Алексеева,

к.т.н., доцент



И.Н. Мерзляков