

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.08,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА»,
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21.05.2018 г. № 12

О присуждении Жуланову Владимиру Евгеньевичу, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и термолитические превращения 1-[(диарил-метилен)амино]-1*H*-пиррол-2,3-дионов» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 05 марта 2018 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом Д 212.285.08, созданным на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; созданным приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель, Жуланов Владимир Евгеньевич, 1991 года рождения, в 2014 г. окончил ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» по специальности 020101 Химия; в 2018 г. окончил очную аспирантуру ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» по направлению 04.06.01 Химические науки (профиль подготовки 02.00.03 – Органическая химия); работает в должности инженера научно-исследовательской части ФГБОУ ВО

«Пермский государственный национальный исследовательский университет», Минобрнауки России.

Диссертация «Синтез и термолитические превращения 1-[(диарил-метилен)амино]-1*H*-пиррол-2,3-дионов» выполнена на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Масливец Андрей Николаевич, ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Химический факультет, кафедра органической химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

ГОРБУНОВА Татьяна Ивановна, доктор химических наук, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), лаборатория фторорганических соединений, старший научный сотрудник;

МОШКИН Владимир Сергеевич, кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. П. Ельцина», Институт естественных наук и математики, кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. П.П. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск – в своем положительном отзыве, подписанном Тихоновым Алексеем Яковлевичем, доктором химических наук, доцентом, главным научным сотрудником лаборатории промежуточных продуктов, и Мажукиным Дмитрием Геннадьевичем, кандидатом химических наук, доцентом, заведующим лабораторией

промежуточных продуктов, указала, что диссертационная работа В.Е. Жуланова выполнена на высоком научном уровне; по актуальности, новизне, достоверности полученных результатов, теоретической и практической значимости диссертационное исследование Владимира Евгеньевича Жуланова «Синтез и термолитические превращения 1-[(диарил-метилен)амино]-1*H*-пиррол-2,3-дионов» соответствует основным требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, что является основанием для присуждения автору ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы.

Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 4 тезисов докладов, опубликованных в сборниках материалов всероссийских научных конференций. Общий объем опубликованных работ – 2,33 п.л., авторский вклад – 0,65 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Zhulanov, V. E. New method for in situ generation of enolate-iminium 1,4-dipoles for [4+2] and [4+1] dipolar heterocycloaddition reactions / V.E. Zhulanov, M.V. Dmitriev, A.N. Maslivets, Rubin M. // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 93. – P. 90239–90247. DOI: 10.1039/C6RA21981K (1.1 п.л./ 0.25 п.л.).

2. Жуланов, В. Е. Регио- и диастереоселективное 1,3-диполярное циклоприсоединение нитронов к 1-(метиленамино)-1*H*-пиррол-2,3-диону / В.Е. Жуланов, М.В. Дмитриев, А.А. Мороз, Д.Н. Бабенцев, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52. – Вып. 10. – С. 1536–1537 (0.1 п.л./ 0.02 п.л.).

3. Жуланов, В. Е. Термолиз 1-(метилиденамино)-1*H*-пиррол-2,3-дионов. Образование пиразолодиоксазинов при [4+2]-циклоприсоединении азометиниминов к арилкарбальдегидам / В.Е. Жуланов, М.В. Дмитриев, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2017. – Т.53. – Вып.5. – С.719–722 (0.4 п.л./ 0.14 п.л.).

4. Жуланов, В. Е. Термолиз 1-(метилиденамино)-1*H*-пиррол-2,3-дионов. Синтез пиразолооксазинов путем [4+2]-циклоприсоединения азометиниминов к алкенам / В.Е. Жуланов, М.В. Дмитриев, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2017. – Т.53. – Вып.10. – С.1504–1508 (0.48 п.л./ 0.16 п.л.).

На автореферат поступили положительные отзывы:

1. Гейна Владимира Леонидовича, д-ра хим. наук, зав. кафедрой общей и органической химии ФГБОУ ВО «Нермская государственная фармацевтическая академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации. Без замечаний.

2. Глушкова Владимира Александровича, д-ра хим. наук, доцента, старшего научного сотрудника лаборатории биологически активных соединений Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиала ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук. Содержит вопросы: на стр. 8 автореферата приведен среди прочих синтез соединения 4в. Далее рассматривается термолиз в отсутствие партнеров по взаимодействию соединений 4г-е с образованием соединений 8а-в и соединений 4а,б с образованием продуктов 9а,б. Почему не проводили в этих условиях термолиз соединения 4в? К чему бы он привел? Вопрос по схемам на стр. 8 и 9. Несмотря на квантово-химические расчеты, все-таки остается неясным, почему в случае $R^1 = Me_3C$ и $R^2+R^3 =$ флуоренил реакция идет по пути [3+3] циклоприсоединения, а в случае $R^1 = R^2 = R^3 = Ar$ проходит как [4+4] присоединение, тем более если учитывать взаимопревращение интермедиатов 6 и 7 при высоких температурах. Казалось бы, использование стерически жесткого флуоренона должно благоприятствовать [4+4]

циклоприсоединению (в соединениях 9 больше свободы заместителям, если судить по картинке PCA), на деле выходит наоборот.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их известностью своими достижениями в области органической химии, высокой научной компетентностью в области химии гетероциклических соединений, и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **предложен** новый метод синтеза ранее не описанных замещенных дипиразоло[5,1-*b*:5',1'-*f*][1,5,3,7]диоксадиазоцинов;

– **разработаны** новые методы синтеза широкого ряда азотсодержащих гетероциклических соединений на основе термолитических превращений 1-[(дифенилметилен)амино]-1*H*-пиррол-2,3-дионон.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– **установлено**, что термолиз 1-[(диарилметилен)амино]замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионон в инертных условиях приводит к генерированию гидразоноилкетенов, претерпевающих внутримолекулярную циклизацию с образованием цвиттер-ионов, которые можно представить в виде 1,3-*CNN* и 1,4-*CNCO* диполей, способных в отсутствие реагента-перехватчика димеризоваться по типу [3+3] или [4+4]. Процесс димеризации является термически обратимым. Нагревание димеров приводит к их диссоциации с образованием исходных диполей;

– **изучены** реакции термолиза 1-[(дифенилметилен)амино]-1*H*-пиррол-2,3-дионон в присутствии диполярофилов, в качестве которых могут выступать карбальдегиды, циклические кетоны, алкены, содержащие электронодонорные группы, ароматические нитрилы, приводящие к построению труднодоступных гетероциклических систем пиразоло[5,1-*d*][1,3,5]диоксазина, спиро[циклоалкан[пиразоло[5,1-*d*][1,3,5]диоксазина]],

пиразоло[5,1-*b*][1,3,5]оксадиазина, пиразоло[5,1-*b*][1,3]оксазина, пирано[3,2-*e*]пиразоло[5,1-*b*][1,3]оксазина;

– **показано**, что термоллиз 1-[(дифенилметилен)амино]-4-ацил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионон в присутствии 1-изоцианоадамантана приводит к образованию гетероциклической системы пиразоло[5,1-*b*]оксазола;

– **показано**, что термоллиз 1-[(дифенилметилен)амино]-4-ацил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионон в присутствии оснований Шиффа, в результате перегруппировки, приводит к образованию замещенных 4-бензилиденпиразол-5-онон;

– **изучены** особенности строения сложных органических структур методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также рентгеноструктурным анализом (РСА).

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

– **разработаны** препаративные методы синтеза новых гетероциклических систем дипиразоло[5,1-*b*:5',1'-*f*][1,5,3,7]диоксадиазоцина и дипиразоло[1,2-*a*:1',2'-*d*][1,2,4,5]тетразина, пиразоло[5,1-*d*][1,3,5]диоксазина, спиро[циклоалкан[пиразоло[5,1-*d*][1,3,5]диоксазина]], пиразоло[5,1-*b*][1,3,5]оксадиазина, пиразоло[5,1-*b*][1,3]оксазина, пирано[3,2-*e*]пиразоло[5,1-*b*][1,3]оксазина, пиразоло[5,1-*b*]оксазола;

– **выявлено**, что все разработанные методы просты в исполнении, не требуют использования труднодоступных и агрессивных реагентов или специфических реакционных условий, и при необходимости легко могут быть масштабированы.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– **результаты экспериментальных работ** были получены на сертифицированном оборудовании, таком как ИК спектрометр «Perkin Elmer Spectrum Two», ЯМР спектрометр «Bruker Avance III HD 400», элементный

анализатор vario MICRO cube, рентгеновские дифрактометры «Xcalibur Ruby», жидкостный хроматограф Waters ACQUITY UPLC I-Class;

– **теория** построена на известных проверяемых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

– **идея базируется** на анализе практики и обобщении опыта в области синтеза и изучения 1-[(диарилметилен)амино]-1*H*-пиррол-2,3-дионов;

– **установлено**, что авторские данные не противоречат данным, полученным ранее по рассматриваемой теме;

– **использованы** современные методы обработки экспериментальных данных, современные методики сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в сборе, систематизации и анализе литературных данных, планировании и выполнении химических экспериментов, анализе экспериментальных и спектральных данных, обработке и обобщении результатов, участии в апробации результатов исследования, подготовке основных публикаций по выполненной работе, формулировании выводов и защищаемых положений диссертации.

Диссертационная работа Жуланова В.Е. является завершенной, самостоятельной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней. В работе решена научная задача, посвященная генерированию и изучению реакционной способности 1,3- и 1,4-диполей, образующихся при термоллизе 1-[(диарилметил-иден)амино]замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, имеющая важное значение для органической химии, в частности, химии азотсодержащих гетероциклических соединений.

На заседании 21 мая 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Жуланову В.Е. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек,

входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Чупахин Олег Николаевич



Ученый секретарь

диссертационного совета

Поспелова Татьяна Александровна

21.05.2018 г.