

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Старикова** Андрея Сергеевича «Производные 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот: синтез, физико-химические свойства и потенциальные области применения», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Работа Старикова Андрея Сергеевича посвящена актуальной теме синтеза производных 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот. Одним из вызовов современного мира являются медицинские проблемы: появление и распространение антибиотикорезистентных штаммов микроорганизмов, лечение нейродегенеративных и онкологических заболеваний. В связи с этим поиск новых молекулярных структур, обладающих биологической активностью, и методов их синтеза является важной задачей органической химии и фармакологии.

В работе автором уделяется большое внимание разработке и оптимизации методов синтеза диметилowych эфиров 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот, их водорастворимых солей. Разработаны эффективные методы синтеза первых дикарбонитрилов на основе циклазинов – 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбонитрилов, в том числе, 4-хлор- и 4-алкилзамещенных. Впервые показана и изучена реакционная способность производных 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот в реакциях электрофильного замещения, в частности, хлорирование и ацилирование, и окислительного арильного сочетания с региоселективностью по четвёртому положению.

Следует отметить, что на основе циклазинов впервые получены димеры и тримеры, связанные между собой через углеродные σ -связи, обладающие π -сопряжением между субъединицами. Осуществлена макроциклизация полученных 1,2-дикарбонитрилов с формированием новых π -расширенных три- и тетрапиррольных систем. Для доказательства структуры автором были получены монокристаллы, что является не всегда тривиальной задачей, особенно для новых соединений, и уже методом РСА установлена структура ряда 1,2-диэфиров и 1,2-дикарбонитрилов, в том числе продуктов гомосочетания. Исследование электрохимического поведения мономерных (3.2.2)циклазинов, их димеров и тримеров даёт потенциальную возможность использования таких соединений для материалов органической электроники.

Автором были использованы квантово-химические расчёты методом DFT для объяснения наблюдаемых особенностей реакционной способности исследуемых (3.2.2)циклазинов. Была показана возможность создания на их основе перспективных оптоэлектронных материалов.

Диссертантом выполнен большой объём работы по синтезу (3.2.2)циклазиновых соединений, их характеристики с применением комплекса современных методов физико-химического анализа (^1H , ^{11}B , ^{13}C -ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный метод, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия) и установления молекулярной структуры, а также испытания цитотоксичности и локализации в клетках HeLa.

Судя по результатам работы, поставленные задачи были решены. За время подготовки работы диссертантом были опубликованы четыре статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, сделаны доклады на 10 Всероссийских и Международных конференциях, таким образом, результаты прошли достойную апробацию. Полученные результаты вносят серьёзный вклад в развитие химии гетероциклических и макрогетероциклических соединений и будут полезны учёным и специалистам, работающим в области органической, биоорганической химии и фармакологии.

После ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

Вопросы:

1. Собираетесь ли вы в будущем исследовать реакцию окислительной функционализации 3-арил-(3.2.2)циклазинов с другими реагентами и катализаторами?
2. Планируете ли вы исследовать реакции замещения хлора в четвёртом положении? Например, использовать ващи 4-хлорзамещённые 3-арил-(3.2.2)циклазины в реакциях кросс-сочетания?

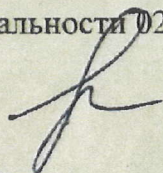
Замечания:

Автореферат написан содержательно, имеется несколько опечаток, в частности, Синтез (3.2.2)циклазин-1,2-дикарбонитрилов осуществляли согласно схеме 1, исходя из коммерчески доступного ацетофенона **1a** и *n*-трет-бутилацетофенона **1b**, полученного согласно литературной методик (пропущена буква И). Также для тетрамеризации **7f** была опробована методика с активацией микроволновым излучением (Схема 13, условия *ii*) (Тетрамеризации). Так, согласно данным маликеновских зарядов атомов для модели **7c**, (малликеновских)

Замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. По объёму выполненной работы, научной новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, изложенным в п.1,4,7,9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ от 24

сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор **Стариков Андрей Сергеевич** – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - Органическая химия.

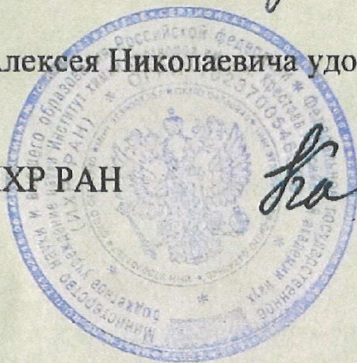
Старший научный сотрудник лаборатории "Новые материалы на основе макроциклических соединений" Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.



Киселёв Алексей Николаевич

Подпись Киселёва Алексея Николаевича удостоверяю

Учёный секретарь ИХР РАН



Иванов Константин Викторович

«11» сентября 2025

Почтовый адрес: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.
Федеральное государственное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук
Телефон: 8 (4932) 33-62-65
E-mail: Scatol@yandex.ru