

## О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы Махмудияровой Наталии Наильевны  
**«Новые эффективные методы построения макрогетеро- и металлгетероциклов с участием катализаторов на основе редкоземельных и переходных металлов»**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Актуальность представленной работы однозначно определяется современными тенденциями синтетической органической химии – это, прежде всего, переход от многоступенчатых способов получения целевых молекул к одностадийным реакциям при сохранении общей эффективности и селективности применяемых реакций. Синтез сложных (металла)гетероциклических соединений, обладающих потенциальными биологически активными свойствами и комплексом полезных химических свойств, как раз требует разработки таких универсальных и эффективных подходов. Вторым актуальным направлением, в плане которого выполнялась данная диссертация, следует назвать каталитические реакции: они являются основой получения гетероциклов с высокой селективностью. Бурное развитие каталитических реакций привело к пониманию необходимости развития эффективных методов построения гетероциклических соединений разнообразной структуры, чему и посвящено настоящее исследование.

**Цель** представленного исследования: разработка эффективных методов селективного синтеза перспективных для практического применения новых N,O-, S,N-, O,P-, O,S-, O,Si- и N,S,Al-содержащих гетероциклов с участием катализаторов на основе лантанидных и переходных металлов. Для достижения поставленной цели автор решал следующие взаимосвязанные **задачи**:

- синтез N,S,P,Si-содержащих ди- и трипероксидных макроциклов реакцией рециклизации пентаоксаканов и гептаоксадиспироалканов с нуклеофильными соединениями с участием катализаторов на основе редкоземельных и переходных металлов;
- изучение многокомпонентных реакций OH-, SH-, CH-кислот различной структуры с альдегидами и нуклеофильными соединениями (первичные амины, гидразины) с получением N,O-, S,N-, O,P-, O,S-, O,Si- и N,S Al-содержащих гетероциклов с использованием катализаторов на основе редкоземельных и переходных металлов;
- изучение некоторых трансформаций впервые синтезированных макроциклических гетероатомсодержащих ди- и трипероксидов под действием кислот Льюиса, восстановителей и бинуклеофильных агентов;
- разработка эффективного метода селективного синтеза новых классов алюминагетероциклов каталитической реакцией алюминирования 1,5,3-дитиазациклоалканов;
- изучить цитотоксическую и фунгицидную активность синтезированных гетероатомсодержащих макроциклов; исследовать возможность применения пероксидных гетероциклов в качестве инициаторов радикальной

полимеризации и цетанповышающих присадок.

В плане научной новизны и практической значимости представленной работы не можем не отметить следующее: автором диссертации разработаны новые препаративно перспективные методы синтеза ранее не описанных классов N-, S-, P- и Si-содержащих циклических пероксидов, представляющих интерес для синтетической, органической и медицинской химии; изучены химические превращения полученных макроциклических ди- и трипероксидов, которые открывают перспективы для развития новых направлений исследований; разработан новый одностадийный метод синтеза практически важных N,O- и N-,S-,O-содержащих макрогетероциклов под действием катализаторов на основе d- и f-элементов; разработаны каталитические методы селективного синтеза ранее не описанных алюминомакрогетероциклов путем включения атомов алюминия по связи C-S в дитиазацикланах при их взаимодействии с EtAlCl<sub>2</sub>.

Синтезированные при выполнении диссертационной работы N,O-, S,N- и O,S-содержащие гетероциклы проявляют высокую цитотоксическую и фунгицидную активность, а также могут применяться в качестве инициаторов радикальной полимеризации и цетанповышающих добавок.

Достоверность результатов, представленных в данной работе, не подвергается сомнению, так как подтверждается использованием ряда физико-химических методов, таких как: одномерная (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, в том числе высокого разрешения, элементный и рентгеноструктурный анализ.

Тщательный анализ результатов, представленных в автореферате, позволяет заключить, что автор показал высокую квалификацию в области органической химии, синтеза органических и элементоорганических соединений, продемонстрировал глубокое понимание текущего состояния исследований по изучаемой теме и квалифицированное применение современных экспериментальных подходов и теоретических методов исследования.

Основные результаты по материалам диссертации опубликованы в 33 статьях в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах, тезисах 23 докладов на конференциях различного уровня, получено 49 патентов Российской Федерации. В результате изучения текста автореферата и публикаций Махмудияровой Н.Н. можно заявить, что **цель** работы, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**, а сопутствующие ей **задачи выполнены**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными и базируются на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе. Изложенный в публикациях материал и полученные результаты диссертационного исследования соответствуют формуле специальности 1.4.3 – Органическая химия.

В целом диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой произведено решение важных задач химии и технологии высокомолекулярных соединений. Действительно, совокупность заложенных в

работе научных идей, полученных результатов, методов и подходов можно квалифицировать как новое научное направление в области синтетической органической химии, катализа и практически важных областей применения одnoreакторных методов синтеза N,O-, S,N-, O,P-, O,S-, O,Si- и N,S,Al-содержащих гетерокарбо- и карбометалломакрогетероциклов с использованием катализаторов на основе редкоземельных и переходных металлов.

Таким образом, диссертационная работа Махмудияровой Наталии Наильевны «Новые эффективные методы построения макрогетеро- и металлгетероциклов с участием катализаторов на основе редкоземельных и переходных металлов» содержит обоснованную актуальность, научную и практическую значимость, обладает достаточной новизной, а полученные результаты вносят вклад в развитие химической науки.

Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9–14 Постановления Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Махмудиярова Наталия Наильевна – заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН  
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия  
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии  
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН  
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47  
Телефон: +7 (499) 137-2944  
Электронный адрес: [vatsadze@ioc.ac.ru](mailto:vatsadze@ioc.ac.ru)

Анаников Валентин Павлович, академик РАН  
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия  
заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов  
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН  
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47  
Телефон: +7 (499) 137-2944  
Электронный адрес: [val@ioc.ac.ru](mailto:val@ioc.ac.ru)

Дата «06» октября 2021 г.

Подписи Вацадзе С.З. и Ананикова В.П. заверяю:  
Ученый секретарь ИОХ РАН



И.К. Коршевец