



«УТВЕРЖАЮ»

И.о. директора ИрИХ СО РАН

к.т.н. А.А. Левчук

27 ноября

2025 г

ОТЗЫВ

ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИрИХ СО РАН)
на диссертационную работу Абрамова Александра Александровича
«Регио- и хемоселективное удаление ацетильных групп углеводов в кислых условиях»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3 Органическая химия

Разработка новых эффективных методов синтеза потенциально биологически активных соединений является одной из важных глобальных задач современной органической химии. При этом для решения многих синтетических задач необходимо использовать защитные группы. Это особенно важно в химии углеводов, поскольку углеводные молекулы имеют несколько гидроксильных групп, обладающих схожей реакционной способностью. В случае углеводов гидроксильные группы для защиты могут быть трансформированы в сложноэфирные путем ацилирования. Важно, что частично ацилированные углеводы встречаются в живых системах, где они выполняют незаменимые функции, например, формируют клеточные стенки, могут влиять на жесткость и проницаемость клеточных мембран, проявляют разные виды биологической активности.

Сложноэфирные группы в качестве защитных стабильны во многих органических реакциях, что в определенных случаях следует считать преимуществом. Однако селективный синтез частично ацилированных углеводов является трудной задачей из-за схожей реакционной способности гидроксильных групп в молекулах углеводов. Можно отметить два основных подхода к получению таких производных. Это либо селективное ацилирование, либо селективный гидролиз части сложноэфирных фрагментов в полностью ацилированных молекулах. Подход, основанный на селективном введении ацильных групп, является привлекательным, но часто требует разработки индивидуальных стратегий для каждого конкретного углевода с применением труднодоступных или токсичных реагентов. Для селективного удаления ацетильных групп существует всего несколько методов, имеющих существенные недостатки: длительное время реакции, сложность аппаратного оформления и масштабирования, существенное ограничение возможных субстратов.

Таким образом, развитие эффективных и селективных методов получения частично ацилированных углеводных систем является актуальной задачей.

В связи с этим, диссертационная работа Абрамова Александра Александровича, посвященная разработке методов регио- и хемоселективного удаления ацетильных групп из молекул ацилированных углеводов с использованием легкодоступных реагентов, является, без сомнения, актуальной.

Об актуальности тематики свидетельствуют также гранты Минобрнауки и РНФ, при поддержке которых проводились исследования.

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Диссертация изложена на 131 странице и включает введение, литературный обзор (с. 7-39), обсуждение результатов собственных исследований (с. 40-68), экспериментальную часть, выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы, охватывающий 245 источников.

Во введении представлены актуальность темы, формулируются цель и задачи работы, а также основные положения, выносимы на защиту, обосновываются научная новизна, практическая и теоретическая значимость.

Литературный обзор посвящен особенностям синтеза частично ацилированных углеводов. В первой части описывается нахождение изучаемых объектов в природе, отмечены их биологическая активность и функции, выполняемые в живых системах. Далее в обзоре рассмотрены методы получения частично ацилированных гликозидов, в том числе основно- и кислотно-катализируемый гидролиз, позволяющий селективно удалять ацильные группы, а также методы по частичному селективному ацилированию углеводов. Следует отметить, что автор раскрыл и обобщил тему с использованием достаточного количества литературных источников, смог в полной мере систематизировать и изложить основные особенности, в том числе проблемные, связанные с синтезом частично ацилированных углеводов. Завершается литературный обзор выводом о текущем состоянии проблемы.

Можно добавить, что обзор написан на высоком научном уровне и позволяет оценить результаты собственных исследований автора на фоне известных мировых тенденций в данной области.

Глава с обсуждениями результатов посвящена исследованию реакций селективного кислотно-катализируемого гидролиза сложноэфирных группы ацетилированных углеводных систем. Для реализации такого варианта дезацетилирования использована доступная система на основе водной соляной кислоты, которая берется в смеси растворителей хлороформ – этанол.

Первая часть экспериментальной работы приходится на исследование региоселективного синтеза 2-О-ацетилированных гликозидов на базе полностью ацетилированных углеводов. При этом, автор изучил зависимость селективности протекания дезацетилирования от конфигурации углеводных молекул. Кроме этого, предложена схема рационального использования побочных продуктов, которые используются повторно для увеличения суммарного выхода целевых продуктов.

Вторая часть посвящена изучению возможности хемоселективного удаления ацильных групп в присутствии бензоильных фрагментов в молекулах. Автором была проведена большая работа по оптимизации условий реакций, что позволило в итоге применить разработанный метод для дезацетилирования широкого ряда гликозидов различной конфигурации. Также автор показал возможность селективного гидролиза хлороацетильных и пивалоильных сложноэфирных групп.

В **экспериментальной части** приводится подробное описание методик получения и выделения в индивидуальном виде описанных в работе соединений, приводятся подтверждение строения синтезированных молекул по данным физико-химических

методов, которые применяются в работе профессионально и вполне обосновано, что абсолютно доказывает достоверность полученных экспериментальных результатов. Так, структуры полученных соединений однозначно установлены с помощью методов спектроскопии ЯМР и 2D ЯМР.

По итогам экспериментальных исследований и их обсуждения автор формулирует выводы, которые позволяют утверждать, что предварительно сформулированные перед диссертантом задачи были успешно решены, и цель работы полностью достигнута.

Содержание диссертации не дает поводов для принципиальной критики работы. В качестве замечаний можно отметить лишь некоторые недостатки по оформлению текста – опечатки, неточности, ошибки в написании терминов, стилистически неудачные фразы.

1. Опечатки: стр. 4, Цель работы, «углеводородов» вместо «углеводов»; стр. 13, «алкОлоида»; стр. 21, по-видимому, должно быть не « $\leq 80\%$ », а « $\geq 80\%$ »; стр. 23, «в условиях Байрамой», видимо, следовало «в условиях реакции Байрамовой»; стр. 23, «гицero» вместо «глицеро»; стр. 26, соединение 1.85 в тексте названо «тетраол», в схеме изображено как триол; стр. 28, структуры 1.93 и 1.95, вероятно, должны быть разными; стр. 28, 32 и 34 «галкто» вместо «галакто»; стр. 42, «гилкозилирование»; стр. 48, «аксильное»; несогласованная фраза на стр. 66.

2. Ошибки в написании формул: стр. 30, на схеме 1.26 пропущен атом кислорода, связывающий октильный заместитель; там же, опечатка номера заместителя ($R^2 = \text{Ac}$, $R^2 = \text{H}$); стр. 37, анион указанной ионной жидкости должен быть « PF_6^- »

3. Неверные написания химических терминов: «гидразингидрат» в русскоязычной литературе следует писать слитно; термины со словом «йод» должны быть с буквой «й» - написание с «и» является бытовым; стр. 52, отмечена «триметилфенилсилильная» защита – вряд ли такая возможна, судя по ссылке [233], для защиты использована трет-бутилдиметилсилильная группа.

4. Ошибка в номерах соединений: стр. 44, номера «1h-1k», должно быть «2.1h-2.1k»; стр. 52-53, номера соединений появляются не по порядку, в тексте и на схеме 2.15 не верно пронумеровано соединение с номером 2.8с, судя по всему, должен быть номер 2.7с; в тексте на стр. 53, перацетилированным является соединение 2.2b, а не 2.3b, при этом термин «регенерирован» использован неудачно – регенерируется не 2.4b, а соединение 2.2b.

5. При обсуждении влияния стерических эффектов на ход реакции на стр. 64 не корректно называть трет-бутильную группу «тремя метильными заместителями».

6. В схемах на стр. 44, 53, 54, 56 указана HCl 36%-ная, а в тексте, комментирующем эти схемы, HCl 37%-ная, почему-то не большая, но все-таки разница;

7. В списке литературы во многих ссылках указан только первый автор, лучше было бы приводить полный список авторов.

Сформулированные замечания связаны исключительно с оформлением и в целом не изменяют хорошего впечатления о работе. Без сомнения, автором на хорошем научном уровне проведено детально спланированное актуальное исследование, обладающее новизной, высокой фундаментальной и практической значимостью. О высокой квалификации диссертанта свидетельствует содержательный и всесторонний литературный обзор, а также то, что экспериментальные результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых журналах, индексируемых базами данных

Scopus и Web of Science. Результаты работы в полной мере опубликованы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Содержание автореферата и диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3 Органическая химия.

Проверка текста по программе «Антиплагиат» показала высокий уровень оригинальности, выявленные совпадения не являются плагиатом. Анализ отчета показал, что в исследуемом документе присутствуют корректные совпадения в виде фрагментов, содержащих стандартные фразы, описывающие структурные элементы диссертации, терминологию, устойчивые словосочетания и цитаты. В работе нет заимствования материала без ссылок на первоисточники.

Диссертация Абрамова А.А. является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по разработке методов эффективного направленного синтеза труднодоступных 2-*O*-ацетилированных гликозидов и частично бензоилированных углеводных молекул, являющихся важными синтонами для олигосахаридного синтеза звеньев природных полисахаридов, что вносит существенный вклад в развитие химии углеводов и связанных с ними направлений.

В целом, результаты, представленные в диссертации, отражают новый большой фактический материал, представляют как теоретический, так и практический интерес и могут быть использованы исследовательскими коллективами институтов, а также факультетов химической направленности, в том числе Московского государственного университета, Санкт-Петербургского государственного университета, Воронежского государственного университета, Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), Саратовского национального исследовательского государственного университета, Института органической химии РАН (г. Москва), Иркутского института химии СО РАН (г. Иркутск), Института тонких химических технологий (г. Москва), Санкт-Петербургского государственного технологического института (г. Санкт-Петербург), Новосибирского Института органической химии СО РАН, Казанского (Приволжского) федерального университета при проведении экспериментальных исследований, а также в курсах и их разделах, посвященных химии углеводов.

Таким образом, диссертационная работа Абрамова А. А. «Регио- и хемоселективное удаление ацетильных групп углеводов в кислых условиях», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия, является законченным научно-квалифицированным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует критериям (в том числе п. 9), установленным "Положением о присуждении ученых степеней" утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а сам диссертант несомненно заслуживает присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

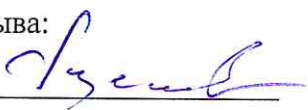
Отзыв подготовлен доктором химических наук, доцентом, главным научным сотрудником, заведующим лабораторией галогенорганических соединений ИрИХ СО РАН Розенцвейг Игорем Борисовичем.

Отзыв рассмотрен и одобрен на совместном заседании лаборатории галогенорганических соединений, лаборатории фотоактивных веществ и лаборатории фармацевтической и медицинской химии ИрИХ СО РАН (протокол № 18 от 26 ноября 2025 г).

Дата подписания отзыва:

27 ноября 2025 г

Составитель



И. Б. Розенцвейг

Ученая степень, ученое звание, должность составителя:

доктор химических наук (специальность 1.4.3. (02.00.03) – Органическая химия), доцент, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией галогенорганических соединений

Почтовый адрес: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1,

тел.: +7 (3952) 51-14-34;

e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИрИХ СО РАН)

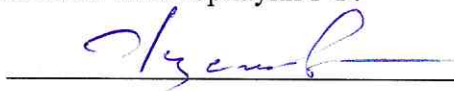
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1;

тел.: +7 (3952) 51-14-31; факс: +7 (3952) 41-93-46;

e-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru

сайт: www.irkinstchem.ru

Я, Розенцвейг Игорь Борисович, составитель настоящего отзыва, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.



(Розенцвейг И.Б.)

