

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Бойченко Максима Анатольевича
на тему: «Раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов
азануклеофилами в синтезе гетероциклических соединений»
по специальности 1.4.3 «органическая химия»

Представленная диссертация посвящена поиску новых превращений донорно-акцепторных циклопропанов на основе последовательности двух реакций: 1) раскрытие трехчленного цикла, 2) обратная циклизация с образованием пяти и/или шестичленных гетероциклов. Эта работа находится в русле систематических исследований, проводимых под руководством к.х.н. О.А. Ивановой, по развитию синтетического потенциала таких соединений.

Актуальность этой темы связана с высокой доступностью исходных соединений и возможностью их превращения в ценные продукты со сложной структурой. Многие из полученных гетероциклов являются аналогами природных биологически активных молекул.

Диссертация построена по классической схеме. В литературном обзоре приведена информация о синтезе азот-содержащих гетероциклах из донорно-акцепторных циклопропанов, что максимально близко соотносится с темой самой работы. Литературный обзор подробен: он содержит 67 схем и суммирует результаты около 100 источников. Местами эта подробность выглядит избыточной: например, на схеме 23 приведены выходы и заместители для всех (довольно однотипных) субстратов **41a-41x**. При этом в тексте не анализируются ни выходы, ни совместимость синтеза с функциональными группами в соединениях **41**. Аналогичная ситуация повторяется на схемах 17, 27, 28, 30, 34, 49 и др. Вместе с тем следует положительно отметить, что литературный обзор завершается краткими содержательными выводами.

Сама исследовательская работа состоит из четырех основных разделов, посвященных следующим темам: 1) раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов триметилсилил-цианидом и родственные превращения, 2) аналогичное раскрытие азидом и последующие превращения (восстановление, циклизация), 3) раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов аминами, и 4) окислительная циклизация диарил-производных полученных пирролидонов. В результате автору удалось разработать ряд удобных и практичных методов синтеза азагетероциклов, что **подтверждает новизну и важность** проведенных исследований. Наиболее интересными аспектами работы на мой взгляд является следующие:

1. Использование триметилсилил-цианида в качестве более эффективного нуклеофила, чем сам цианид-анион.
2. Использование кислот Бренстеда (TfOH) вместо классических кислот Льюиса для раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов.
3. Кислотная и окислительная циклизация диарил-производных пирролидонов.

Методологически и технически работа выполнена грамотно, на высоком современном уровне, с использованием серий субстратов для демонстрации общности найденных реакций. Тщательная оптимизация условий позволила автору добиться высокой селективности. Для установления строения полученных соединений автором была использована спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (в том числе двумерная), ИК-спектроскопия, а также рентгеноструктурный анализ. В ряде случаев внимательно проанализирована стереохимия образующихся продуктов (методами ЯМР и хиральной HPLC) Состав и чистота соединений подтверждены данными элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения. В целом, благодаря современным физико-химическим методам и многостороннему анализу **достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.**

Текст работы изложен ясным языком, хорошо структурирован и иллюстрирован. **Выводы диссертации обоснованы**, детально сформулированы и полностью соответствуют полученным результатам.

К работе нет существенных замечаний, но можно сформулировать следующие вопросы:

1. Автор предполагает обратимость реакции раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов цианид-ионом (стр. 56, стр. 9 автореферата). Подтверждено ли это независимым экспериментом, например, проведением обратной реакции рециклизации продуктов типа **3**?
2. В реакциях с использованием каталитических количеств TfOH и $B(C_6F_5)_3$ очень вероятно их взаимодействие не с циклопропаном, а источником нуклеофила (TMS-CN, TMS-NCO, TMS-пирролидин и т.п.). Происходит ли оно на самом деле, как это влияет на процесс, и есть ли этот счет какие-либо экспериментальные данные (например, спектры ЯМР реакционных смесей)?
3. В реакциях окислительного сочетания диарил-производных под действием DDQ или PIFA автор использует добавку BF_3 . Какова её роль?

Разумеется, указанные вопросы не снижают значимости проведенного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3 «органическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлению, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Бойченко Максим Анатольевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «органическая химия».

Официальный оппонент: Доктор химических наук, заведующий лабораторией №133 ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Перекалин Дмитрий Сергеевич

27.03.2022

Контактные данные: тел.: 7(916)4562490, e-mail: dsp@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН

Телефон: +7(499)1359202, e-mail: larina@ineos.ac.ru

«Подпись сотрудника ИНЭОС РАН Д.С. Перекалина удостоверяю»

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Гулакова Е.Н.