

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Шорохова Виталия Владимировича на тему «Новые превращения донорно-акцепторных циклопропанов и алкенов, стимулируемые функциональной группой в донорном заместителе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.-Органическая химия»

Диссертационное исследование В. В. Шорохова посвящено изучению превращений донорно-акцепторных циклопропанов и алкенов. Данные соединения являются удобными строительными блоками в современном органическом синтезе. При этом многие реакции с участием донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) отличаются высокой хемо-, регио- и стереоселективностью, что позволяет использовать их в построении различных органических молекул, в том числе биологически активных соединений. Тот факт, что в заместителях в донорно-акцепторных циклопропанах могут присутствовать одновременно несколько реакционных центров, делает возможной разработку оригинальных домино-процессов, отличающихся простотой и атом-экономичностью, и обеспечивающих значительный прирост молекулярной сложности за одну стадию. Таким образом, **актуальность** выполненной диссертантом работы не вызывает сомнений.

Основной **целью диссертационной работы** является разработка новых методов синтеза карбо- и гетероциклов на основе превращений активированных донорно-акцепторных алкенов и циклопропанов, содержащих дополнительный реакционный центр в донорном ароматическом заместителе.

Научная новизна работы состоит в том, что были предложены новые методы получения ряда соединений (изоиндолинов на основе тандемного процесса с участием первичных аминов и *орто*-(бромметил)арилзамещенных циклопропанов; замещенных 1,2-дигидронафталинов и 1,4-метанобензо[с]оксепинов, (гет)арилметилзамещенных циклопропанов), а также был открыт новый тип активации донорно-акцепторных циклопропанов: реакции раскрытия малого цикла удалось запустить действием оснований на фенолзамещенные циклопропаны за счет самопроизвольной изомеризации в хинонметидные интермедиаты. На основе (4+1)-аннелирования донорно-акцепторных циклопропанов с илидами серы разработан метод синтеза производных 2,3-дигидробензофуранов. Автором продемонстрирована **практическая значимость** разработанных методов путем получения с их помощью структурных мотивов, присутствующих в строении биологически активных соединений.

Цель работы, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**. Представленные в работе **научные положения, выводы и заключения** являются

обоснованными. Автор широко использовал современные физико-химические методы исследований для подтверждения структуры, состава и чистоты полученных соединений (ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, ТСХ, элементный анализ и РСА), а также квантово-химические расчеты для подтверждения механизмов реакций, вследствие чего **достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений. Автореферат написан хорошим литературным языком, работа очень удачно структурирована, вследствие чего после ее прочтения практически не остается концептуальных вопросов к её содержанию. Что же касается деталей работы, по ним хотелось бы указать следующие **замечания**:

- 1) В реакции синтеза 1,2-дигидронафталинов в качестве основания используется карбонат цезия (с. 12). Автор никак не поясняет выбор данного, не самого распространенного и очевидного, основного реагента, в результате чего остается вопрос – что будет наблюдаться, если использовать вместо него другие, более дешевые и доступные, основания?
- 2) Похожий вопрос возникает при прочтении описания синтеза соединений **10h** и **10j**: автор делает акцент (см. с. 14, вверху) на том, что в случае **10h** использует для дегидробромирования в качестве основания триэтиламин, а для **10j** – ДБУ, но при этом никак не комментирует, почему при смене субстратов потребовалась замена основания;
- 3) В описании синтеза соединений типа **11** (с. 15, внизу) автор упоминает «синергизм реакционной способности двойной связи и карбонильной группы». В представлении автора отзыва о «синергизме групп» уместно говорить, когда эти группы взаимно усиливают реакционную способность друг друга. В тексте же далее речь идет не о взаимной активации, а о внутримолекулярной реакции между разными реакционными центрами внутри молекулы. Термины «домино-реакция», «тандемный процесс» точнее передали бы наблюдения автора;
- 4) При обсуждении механизма образования 2,3-дигидробензофуранов (сс. 20-21, Схема 16) автор для объяснения диастереоселективности процесса изображает два конформера интермедиата и объясняет, что *анти*-конформер выгоднее из-за стерических причин. Аргумент выглядит резонным и достаточным, однако для предыдущей стадии механизма на той же Схеме 16 даны результаты квантово-химических расчетов. Почему бы не посчитать также разницу в энергии между конформерами? Если бы результаты расчетов, например, согласовались со сниженной диастереоселективностью в случае цианзамещенного илида (Схема 13,

190), это было бы хорошим косвенным подтверждением механизма, который приводит автор;

- 5) На странице 24 дана сноска, однако ни на самой странице, ни в конце автореферата списка сносок нет. Вероятно, это отсылка к сноске на с. 20. Удобнее, когда сноски даются либо на той же странице, где находится отсылка к ним, либо в конце документа;
- 6) В работе присутствует незначительное количество опечаток (например, с. 3, «...легкостью и селективностью <...> связанным с...»).

Легко видеть, что все указанные замечания носят уточняющий, либо лингвистический, либо вовсе технический характер и нисколько не снижают общего положительного впечатления от прочтения работы. В итоге можно заключить, что диссертационная работа В. В. Шорохова по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полностью соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует 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, утвержденного Приказом ректора от 19.01.2023 с изменениями, внесенными Приказом от 20.12.2023, а её автор – Шорохов Виталий Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.-Органическая химия.

Фаткулин Артемий Ренатович

подпись _____

К.х.н., научный сотрудник лаборатории эффективного катализа № 103

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Контактные данные:

Тел.: ·

e-mail: afatkulin@hse.ru

Подпись сотрудника к.х.н. Фаткулин
удостоверяю:

ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.

Е.Н. Гулакова

Дата подписания

05.11.2024