

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Алёны Игоревны ФЕДОТОВОЙ
“Ароматические и стерически затруднённые амины в аза-реакции Михаэля: влияние
растворителя и высокого давления”,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.03 – органическая химия

Работа Алёны Игоревны Федотовой посвящена изучению особенностей аза-реакций Михаэля с малоактивными реагентами. В ходе её выполнения на примерах простых, на первый взгляд, превращений весьма доступных реагентов, таких как анилины, эфиры и нитрилы непредельных кислот, автору удалось получить много интересных результатов. Здесь, прежде всего, хотелось бы отметить первую часть работы, где для успешного проведения присоединения малонуклеофильных анилинов к производным акриловой кислоты предложена методика «двойной активации» реагентов - совместное использование активирующего растворителя (гексафторпропан-2-ола) и сверхвысокого давления. Это позволило справиться не только с низкой нуклеофильностью анилинов, но и с заметными стерическими препятствиями присоединению. Существенный интерес представляют результаты, полученные для функционально замещённых анилинов, результаты опытов с добавлением в реакционную смесь фенолов. Интересно, что в следующей части работы, где описаны реакции акрилатов с объёмистым нуклеофилом, 1-адамантиламином, констатируется, что его присоединение по винильной группе идёт без всякой активации, а при появлении в ней заместителей даже при активации высоким давлением реакция идёт плохо или не идёт вообще. Завершает работу описание синтеза адамантилазиридинов в реакции 1-адамантиламина с α -галогензамещёнными акцепторами Михаэля.

Главную ценность работы представляют её препаративные результаты. Не случайно, основой обсуждения везде являются цифры выходов продуктов, а то и просто процент конверсии исходных соединений. Однако при трактовке механизмов это не слишком надёжно, и более корректно было бы сравнивать константы скорости соответствующих реакций (полученные, например, методом конкурентных реакций). Приведу только один пример. В реакции с метилкротонатом появление 4-Cl в *N*-метиланилине **повышает** выход аддукта с 81% (**3a**) до 90% (**3b**), а в самом анилине – вдвое его **понижает** – со 100% (**3c**) до 53% (**3d**). При обсуждении механизма присоединения (схема 3 на стр. 12), которое протекает в конденсированной фазе, в условиях, подразумевающих сильную сольватацию, вряд ли стоит апеллировать к результатам расчётов (хотя и хорошего уровня) в газовой фазе. Не нашёл отражения (и

даже хотя бы упоминания!) в тексте обсуждения результатов вынесенный в выводы (вывод 5) факт стереоселективного образования адамантилазиридинов.

Автореферат написан связно и логично, хорошим литературным языком, ошибки и опечатки практически отсутствуют. Из замечаний, которые не влияют на общую положительную оценку работы. За несколькими исключениями, нигде в явном виде не указаны заместители в анилинах **1a-e**, да и в субстратах **2a-g**. И не всегда их удаётся «вычислить» по продуктам реакций. На стр. 12 в первом абзаце сказано, что «...была изучена реакция метилкротоната **2a** с анилинами, содержащими amino-, гидрокси- и сульфгидрильную группы». Однако никаких сведений о результатах реакции с аминотиолами в реферате нет. Понятно, что это – типичные издержки при переложении объёмистой диссертации в автореферат. Но хотелось бы без них всё же обойтись.

В соответствии с требованиями ВАК, основное содержание диссертации опубликовано в 2 статьях в зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК, а также стало предметом 3 сообщений на конференциях различного уровня, включая международные. Считаю, что по объёму выполненных исследований, уровню научной новизны и достоверности результатов, их практической значимости диссертация соответствует критериям, установленным «Положением о порядке присуждения учёных степеней», утверждённым Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Алёна Игоревна Федотова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв составил:

Проф. д.х.н. Михаил Анатольевич Кузнецов
специальность 02.00.03, органическая химия



Почтовый адрес

198504 Санкт-Петербург,
Университетский пр. 26

Телефон

8 (812) 428 67 79

Адрес электронной почты

m.kuznetsov@spbu.ru

Наименование организации

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Должность

ДОКУМЕНТ
ПОДГОТОВЛЕН
ПО ЛИЧНОЙ
ИНИЦИАТИВЕ

заведующий кафедрой органической
химии Института химии СПбГУ

Подпись М.А.Кузнецова заверяю:

Личную инициативу
начальника
Института химии
Н. И. МАШТЕНА



20 апреля 2018 года
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

18.04.2018