

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
МИТРОШИНОЙ ИНЕССЫ ВАСИЛЬЕВНЫ «Элемент- и карбозамещенные пропинали: селективность реакций с некоторыми N-нуклеофилами и комплексообразование с β -циклодекстрином в водной среде», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Расширение синтетического потенциала пропиналей, в том числе элементозамещенных, несомненно, является актуальной задачей химии элементоорганических соединений. Особо следует отметить используемый при этом нетрадиционный подход – применение методов и приемов супрамолекулярной химии для каталитической активации реагентов.

Рецензируемая работа имеет комплексный характер, который заключается в изучении влияния элементоорганического заместителя на реакционную способность пропиналей, изучение способности циклодекстринов осуществлять комплексообразование с пропиналями, что существенно изменяет реакционную способность последних, позволяет дополнительно оценить влияние природы элемента и найти принципиально новые химические превращения изучаемых субстратов. Большое внимание при этом в работе уделяется принципам зеленой химии, в частности осуществлению реакций в водной среде без использования токсичных органических растворителей. Актуальность исследований в данном направлении подтверждается их поддержкой Российским фондом фундаментальных исследований.

Выбор в качестве объектов исследования пропиналей и их элементоорганических аналогов вполне оправдан, поскольку сырьевая база получения этих реагентов базируется на ацетилене и формальдегиде – важнейших исходных реагентах настоящего и обозримого будущего. Вполне оправдано и использование соответствующих азотистых нуклеофильных реагентов, т.к. получение производных большинства из них предопределяет биологическую активность продуктов.

В ходе выполнения диссертационной работы И.В. Митрошиной получены важные научные результаты, которые способствуют дальнейшему развитию элементоорганической химии. Так, в работе исследовано влияние органического и элементоорганического заместителя при тройной связи на

гидратацию альдегидной группы с образованием геминальных диолов. Полученные нетривиальные результаты проливают дополнительный свет на электронное взаимодействие гетероатома с кратной связью.

Важное место в работе уделено получению линейных и циклических структур в реакциях азотсодержащих нуклеофилов. Приемлемые выходы продуктов, уникальность их структуры позволяют дать высокую оценку этой части исследования. Сохранение элементоорганического заместителя в одних случаях и его элиминирование в некоторых других дополнительно подчеркивает значение полученных результатов для химии элементоорганических соединений. Особого внимания заслуживает результат получения из фенилпропиналя и аминопиридина пиридиномидазольной структуры. В этой реакции особенно четко прослеживается влияние природы заместителя при тройной связи на направление процесса.

Весомая часть работы И.В. Митрошиной (особенно с точки зрения значимости полученных результатов) базируется на использовании циклодекстринов в роли своеобразных катализаторов реакций пропиналей в водной среде. Это сравнительно молодое направление в элементоорганической химии в настоящее время получает все большее развитие. С использованием метода спектроскопии ЯМР ^1H (включая методики двойного резонанса) и других методов надежно доказано образование комплексов включения, эффективность формирования которых зависит от природы заместителя в пропинале, в частности, от его геометрических размеров. При этом геометрические характеристики получены с использованием методов квантовой химии. Автором не только констатированы факты образования комплексов, но и выявлено влияние гидрофобных свойств заместителя при тройной связи на образование комплексов. Важно, что комплексообразование с циклодекстринами существенно изменяет реакционную способность изучаемых пропиналей. Так, в присутствии циклодекстрина наблюдается образование диоксолановых производных из гидроксиметилпентиналя, десилилирование производных силилпропиоловой кислоты и другие реакции. При знакомстве с этим разделом работы четко видны огромные перспективы использования циклодекстринов в элементоорганическом синтезе, поскольку наиболее часто используемая триметилсилильная группировка является гидрофобным заместителем.

Структура синтезированных соединений надежно доказана и не вызывает сомнений. Предлагаемые схемы формирования сложных циклических структур хорошо обоснованы. Все это свидетельствует о высокой достоверности полученных результатов. Материал диссертации хорошо представлен в научной печати (4 статьи в Журнале органической химии) и апробирован на научных конференциях высокого уровня. Автореферат отвечает содержанию диссертации. Работа хорошо оформлена, содержит все необходимые разделы, богато иллюстрирована рисунками и схемами реакций, поэтому, несмотря на существенный объем (195 стр.) она легко читается. В диссертации представлен очень информативный литературный обзор, посвященный анализу данных по катализу органических реакций циклодекстрином в водной среде. Автором проанализировано более трехсот источников.

Знакомство с диссертацией, авторефератом и некоторыми работами по теме исследования не дает поводов для принципиальной критики. Тем не менее, на обсуждение совета можно вынести следующие вопросы и замечания:

1. Замечания по литературному обзору:

- На стр. 18 представлена схема реакции деоксигенирования спирта **4**, при этом двойная связь в спирте не затрагивается. На каком основании эта реакция представлена в разделе 1.1.1, посвященном гидрированию алкенов?
- Раздел 1.2.5 назван «Дегидрирование пиперидинов», хотя никакие пиперидины в нем не рассматриваются. Это же касается стр. 32, на которой раздел, названный «Расщепление тиранов», не содержит сведений об этих гетероциклах. Ошибочно назван также раздел 1.6.6.
- В схеме (стр. 64), описывающей фотолиз азида адамантана в продуктах потерян один атом углерода.

2. На стр. 80 реакция триметилсилилпропиналя с аминокислотами названа правильно «конденсация», однако на стр. 78 эта реакция идет как «нуклеофильное присоединение».

3. На стр. 83 сказано, что в реакции использовался двухкратный избыток пропиналя, хотя в табл. 4 такого соотношения вообще нет.

4. В разделе 2.4.1 (стр. 93) указано, что комплексы включения получены при эквимольном соотношении гость–хозяин. В то же время, при описании эксперимента приводятся другие соотношения: стр. 150 – 1:3; стр. 151 – 2:2,7; стр. 152 – 2:3. Как влияет избыток одного из компонентов на комплексобразование?

5. Самым первым этапом исследования (судя по диссертации) было изучение гидратации пропионалей. Возникает вопрос: почему при исследовании комплексов, которые получаются в водной среде, не рассматривается вопрос о возможной гидратации альдегидной группы (практически полное исчезновение полосы $C=O$)?
6. Погрешностей в оформлении списка литературы практически нет, однако в сс. 166 ошибочно написано: «А.с. РФ» (авторские свидетельства были в СССР).

Указанные замечания не носят принципиального характера и практически не снижают ценность данной работы. Считаю, что диссертация И.В. Митрошиной является научно-квалификационной работой, в которой обоснованы новые научные решения в области химии элементозамещенных пропионалей, которые будут способствовать развитию данной области химической науки. Диссертация соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней (пункт 9), а автор работы Митрошина Инесса Васильевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08.

12.01.2015

Официальный оппонент, д.х.н., доцент,
профессор ФГБОУ ВПО
Иркутский государственный
университет путей сообщения

664074 г. Иркутск,
ул. Чернышевского, 15.
Тел. 89086639759

