

ОТЗЫВ

на диссертационную работу на соискание ученой степени кандидата химических наук

Тюменцева Ильи Александровича

«Вициально замещённые электронодефицитные алкены в аза-реакции Михаэля»

Диссертационное исследование Тюменцева Ильи Александровича посвящено изучению мультифункционально модифицированных алкенов, имеющих неочевидную реакционную способность. Проблематика работы весьма элегантна в своей простоте: известно, что сопряжение электроноакцепторных групп с π -системой алкена активирует двойную связь углерод–углерод к нуклеофильной атаке в β -положение к акцепторной группе. Также достаточно очевидно, что поляризация π -системы двумя вициально расположенными акцепторными группами будет определяться конкуренцией этих групп, и атака нуклеофила будет протекать преимущественно по β -положению к группе, проявляющей более выраженный электроноакцепторный эффект. Однако результат возмущения π -системы при дополнительном введении к одному из атомов углерода двойной связи атома галогена, проявляющего отрицательный индуктивный и положительный мезомерный эффекты, уже не представляется очевидным. Будет ли атом галогена усиливать или нивелировать различия двух электроноакцепторных групп? Зависит ли этот эффект от положения атома галогена? Ответы на эти вопросы могут быть получены теоретическим моделированием или в ходе грамотно поставленных экспериментов. В случае если нуклеофилом выступают амины, возможный набор реакций становится еще более разнообразным, а результат – еще менее предсказуемым с позиций классических представлений о реакционной способности органического соединения как комбинации реакционной способности слагающих его групп.

В своей работе Илья Александрович обсуждает эту богатую химию и объясняет наблюдающуюся картину итоговых химических превращений с позиций как классической теории валентной связи, так и современных теоретических методов, основанных на анализе распределения электронной плотности и поверхности потенциальной энергии, определяемых с помощью расчетных схем квантовой химии. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, сделанные выводы представляются убедительными, что подтверждается успешной апробацией работы в ходе публикации в авторитетных научных изданиях (Tetrahedron). Вместе с тем, по работе есть ряд вопросов и замечаний.

1. Название « β -оксо- и β -циано- β -галогененоаты» для соединений 1ж-л (вывод №1) является неудачным: в отношении какой функциональной группы положение оксо- или цианогруппы указано как «бета»? Использование α - и β -нотации применительно к классам

- соединений составной функциональности (енолы, еноаты и т.д.) представляется в принципе неудачным, поскольку неочевидна точка отсчета.
2. В выводах подчеркивается, что синтез соединений 1ж-л предусматривает использование мягкого основания или кислоты Льюиса. В основной части реферата это утверждение не раскрыто, но реагенты, используемые для синтеза кетозэфиров 1ж-к и цианоэфира 1л, различаются, при этом в обоих случаях используется комбинированный кислотно-основной катализ. В связи с этим вопрос, достаточно катализатора одного типа, кислотного или основного, или нужна именно их комбинация?
 3. Использование термина «вицинальная» в отношении акцепторной группы в выводе №2 представляется неудачным, поскольку неочевидно, какой именно заместитель (атом галогена или другая акцепторная группа) образует вицинальную пару.
 4. Вывод №2 резюмирует проведенную работу, но, к сожалению, недостаточно конкретен в содержательной части. Доля какого из изомерных аминокрилатов возрастает при катализе перхлоратом лития аза-реакции Михаэля β-бромцианоакрилатов с морфолином?
 5. Согласно выводу №4, направление нуклеофильной атаки в пул-пульных акцепторах Михаэля определяется локальными индексами Фукуи. Можно ли утверждать, что в данном случае реализуется кинетический контроль реакции?

Сделанные замечания не носят критического характера и не препятствуют присуждению соискателю ученой степени кандидата наук. Считаю, что работа Тюменцева Ильи Александровича отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Тюменцев Илья Александрович, достоин присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. «Органическая химия».

Кандидат химических наук,

доцент кафедры органической химии СПбГУ

Личную подпись
А.С. Конев
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова
14.11.2024



/ Конев Александр Сергеевич

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>