

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию ТЮМЕНЦЕВА Ильи Александровича «Вицинально замещенные электронодефицитные алкены в аза-реакции Михаэля», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4. 3 – органическая химия

Изучение реакционной способности полуфункциональных органических соединений, к которым относятся объекты рассматриваемой диссертации, является актуальной задачей современной органической химии. Исследования в этом направлении способствуют развитию важнейших теоретических представлений в органической химии и, в первую очередь, развитию теории взаимного влияния атомов в органической молекуле. Кроме того, они позволяют раскрыть пути синтеза уникальных органических структур – азиридинов, пиразолов, имидазолов и других азотсодержащих гетероциклических соединений, практическую значимость многих производных таких гетероциклов трудно переоценить. Актуальность проведенного исследования подтверждается поддержкой некоторых разделов работы Российским фондом фундаментальных исследований.

Тюменцевым И. А. впервые проведено исследование присоединения азотсодержащих нуклеофилов к галогензамещенным этиленам, содержащим сложноэфирный фрагмент и вицинально расположенный второй акцепторный заместитель (трифторметильный, формильный, ацетильный, бензоильный или нитрильный). Конкурентное электронное влияние этих заместителей оказывает существенное влияние на направление реакции присоединения. Дополнительное введение галогена к двойной связи в α - или β -положение относительно сложноэфирной группы еще больше усложняет электронное распределение в молекуле. Не случайно для оценки реакционной способности таких систем были привлечены квантово-химические расчеты современного уровня. При этом экспериментально надежно доказано, что в случае существенного различия по акцепторной способности заместителей рассчитанные индексы локальной электрофильности позволяют предсказать направление нуклеофильной атаки и, как следствие, региоселективность процесса. Для соединений с заместителями, близкими по акцепторной способности, направление нуклеофильной атаки также достаточно надежно определяется индексами локальной

электрофильности. При этом автор убедительно учитывает возможность термодинамического и кинетического контроля реакции.

Тюменцевым И. А. получен огромный массив экспериментальных данных: опыты проведены в различных условиях, продукты в большинстве случаев выделены в индивидуальном состоянии, включая разделение изомеров, в том числе геометрических и оптических. Структура полученных соединений надежно доказана совокупностью физико-химических методов исследования. Особенно следует отметить широкое использование двумерного ЯМР (COSY, NOESY, HMBC, HSQC). Все это свидетельствует о высокой достоверности полученных результатов.

Рецензируемая диссертация изложена на 145 стр. и построена традиционно. Она включает введение, литературный обзор, главу, посвященную обсуждению результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы (90 ссылок) и приложения.

Во введении кратко и лаконично раскрыта актуальность работы, отмечены научная новизна и практическая значимость работы, приведены другие данные, касающиеся общей характеристики диссертации.

Литературный обзор представлен на 28 стр. и посвящен анализу литературных данных о закономерностях нуклеофильного присоединения к алкенам, несущим электроноакцепторные заместители. Обзор написан хорошим научным языком, материал цитируемых работ достаточно кратко представляет необходимую информацию по обсуждаемой проблеме.

Вторая глава (51 стр.) содержит 13 разделов и подразделов, в которых подробно изложены и проанализированы полученные результаты. В кратком отзыве нет смысла перечислять их ценность, следует только отметить, что все они заслуживают внимания.

Экспериментальная часть наглядно демонстрирует как сложность проводимых экспериментов, так и методику выделения продуктов и доказательство их структуры.

Выводы по диссертации очень лаконичны, тем не менее, дают полную информацию о достигнутых результатах.

В приложении к диссертации приведены спектры некоторых полученных соединений. Они позволяют дополнительно оценить высокий уровень проведенных экспериментов.

Материал диссертации представлен в 4 статьях в журналах высокого рейтинга. Доложен на двух научных конференциях. Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

При знакомстве с диссертацией Тюменцева И. А. трудно высказать замечания по существу работы.

Тем не менее, на обсуждение диссертационного совета можно вынести следующее:

1. Термин «*сопряженное присоединение*» следует, на мой взгляд, применять с некоторой оговоркой, т. к. подобный термин хорошо известен в реакциях электрофильного присоединения к двойной связи [см., например, А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991, с. 400]. Реакция хлоргидрирования является типичным примером сопряженного присоединения хлора и гидроксила к двойной связи.
2. При перечислении задач исследования (стр. 6) номер каждой задачи отделен точкой. В русском языке после точки предложение начинается с большой буквы.
3. В списке сокращений отсутствует приведенные на стр. 25 и 32 сокращения ***Boc*** и ***TFA***.
4. В молекуле метилгидразина имеется два нуклеофильных центра, поэтому фраза «*Нуклеофильный центр метилгидразина реагировал ...*» воспринимается неоднозначно (стр. 32).
5. Первичные амины автор называет 1,1-бинуклеофилами (стр. 41, 67). Нуклеофильный центр в подобных соединениях находится на атоме азота, а он только один.
6. На стр. 39 для соединения **1** приведены КССВ, однако не указано чему они соответствуют.
7. На стр. 65, 66 не указано соотношение диастереомеров (хотя в экспериментальной части оно приводится). Однако подобная информация важна именно при обсуждении результатов.
8. В соединении **10** (стр. 100) присутствуют два атома кислорода (*окса*- в цикле и *оксо*- 5-он), поэтому, по моему мнению, название должно быть: 2,2-диметил-7(трифторметил)-(4-**окса**)-1-азабицикло[4.1.0]гептан-**5-он**.

Указанные замечания практически не затрагивают сути работы и не снижают ее научную значимость.

Подводя итог отзыву, можно сказать, что Тюменцевым И. А. представлена научно-квалификационная работа, в которой изложено решение задачи, имеющей важное значение для органической химии. Материал диссертации отвечает требованиям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., в редакции Постановления Правительства РФ от 28.08.2017 г. Автор диссертации достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

06.11.2024.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры «Техносферная
безопасность»
ФГБОУ ВО Иркутский государствен-
ный университет путей сообщения,
доктор химических наук (02.00.08),
доцент

Руссавская Наталья Владимировна

ул. Чернышевского,15,
Иркутск, 664074
тел. 8-908-663-97-59
e-mail: rusnatali64@yandex.ru



Руссав

