

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Карнаковой Софьи Олеговны
“Новые реакции димеризации енолизируемых алкинонов”,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Работа С.О. Карнаковой – это серьёзное актуальное исследование, направленное на изучение новых реакций алкил(алкинил)кетонов, содержащих атом водорода в α -положении алкильного заместителя, а следовательно, способных подвергаться депротонированию по данному положению. Именно относительная лёгкость депротонирования алкильного заместителя в указанных кетонах обеспечивает возможность вовлечения данных субстратов в разнообразные домино реакции, позволяющие в одну стадию осуществлять значительное усложнение структуры исходного соединения и получать гетероциклические продукты, труднодоступные при использовании других исходных соединений и других методов синтеза.

Для достижения этой цели автором была синтезирована широкая серия исходных алкил(алкинил)кетонов из терминальных ацетиленов и соответствующих ацилгалогенидов. Были изучены реакции полученных субстратов с различными электрофилами, при этом основное внимание было уделено изучению реакций димеризации этих соединений.

В ходе выполнения диссертационной работы автором было показано, что направление димеризации алкил(алкинил)кетонов определяется в первую очередь природой алкильного заместителя. При обработке циклопропилкетонов *трет*-бутилатом калия и *трет*-бутанолом в тетрагидрофуране при комнатной температуре в качестве продуктов реакции были получены спиро[циклопропан-1,3'-тетрагидрофуран-4'-оны], содержащие в положении 2 пятичленного цикла бензилиденовый фрагмент, а в положении 5 – циклопропильный и алкинильный заместители. С другой стороны, при использовании субстратов, содержащих другие вторичные алкильные заместители, были получены другие типы продуктов: 16–19.

Замечания.

1) При образовании спиро[циклопропан-1,3'-тетрагидрофуран-4'-онов] было обнаружено, что хемоселективность реакции зависит от природы алкильной и алкинильной групп сложным образом. Для некоторых субстратов были предложены объяснения подавления целевой реакции. Однако изменение хемоселективности процесса и образование продукта димеризации иного типа (соединение 6 в автореферате) внятного объяснения не получило.

2) В автореферате упоминается проведение расчётов механизмов реакций методом DFT. При этом в реферате написано, что какие-то расчёты были сделаны не в рамках данной работы. К сожалению, из текста не удалось однозначно понять, какие расчёты были выполнены именно в рамках данной работы. Обсуждение расчётов, не являющихся частью работы, в автореферате, с моей точки зрения, неуместно. С другой стороны, не везде указано, какой метод и какой базисный набор использовались для расчётов. Видимо, все это сказано в самой

диссертации, но при чтении автореферата возникают определённые вопросы, что не очень хорошо.

3) Если механизм образования тетразамещённых фуранов **16** вопросов не вызывает, то образование 2-бензилиденфуран-3(2H)-онов **17** и пиран-4-онов **18**, а также ациклических димеров **19** включает протекание перегруппировок, при этом механизм, объясняющий протекание этих превращений, приведён в автореферате разбитым на несколько схем, что создаёт трудности для понимания, а связь интермедиатов на этих схемах с продуктом **19** в явном виде не отмечена.

Однако данные замечания не носят принципиального характера. Работа выполнена на высоком научном уровне, экспериментальные данные подтверждены и обоснованы результатами квантово-химических исследований. В ходе выполнения диссертационного исследования был выполнен большой объем работы, а полученные данные опубликованы в 4 статьях в авторитетных международных журналах, индексируемых системами Web of Science и Scopus, а также представлены на ряде конференций.

Таким образом, диссертационная работа С.О. Карнаковой “Новые реакции димеризации енолизируемых алкинонов” по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности, теоретической значимости отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9–14 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор – Карнакова Софья Олеговна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Зав. лабораторией направленной функционализации
органических молекулярных систем (№ 33), г.н.с.,
д.х.н., доцент



Трушков Игорь Викторович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47. Контактные данные: Тел.: +7-(499)-137-7098; e-mail: trush@ioc.ac.ru
17.03.2025

Подпись Трушкова И.В. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН



Коршевец И. К.