



Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО (National Classification of Enterprises and Organizations): 02060303,
Company Number: 027000890166,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс: +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02060303, ОГРН 1027000890166,
ИНН/КПП 701800/264/701701001, БИК 016902004

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по науке и
стратегическим проектам федерального
государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет»
Кандидат технических наук
Осадченко Александр Александрович
19.03.2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

Карнаковой Софьи Олеговны

на тему «Новые реакции димеризации енолизируемых алкинонов»,
представленную на соискание степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки)

Одной из основных задач современной органической химии является рациональный поиск новых превращений, приводящих к получению сложных молекулярных систем, а также разработка синтетических методов на основе данных превращений. В общем смысле, данные задачи непосредственно связаны и с релевантным подбором реагирующих молекул, которые, одновременно, должны позволят реализовывать каскады реакций, и, вместе с тем, оставаться доступными и дешевыми соединениями. Столь богатым синтетическим потенциалом обладают производные ацетилена, химия которого уже давно и успешно развивается в ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертационное исследование Карнаковой С.О. является закономерным развитием идей классической научной школы акад. РАН Трофимова по синтетическому применению производных ацетилена в каскадных превращениях.

Диссертант в качестве фокуса диссертационного исследования выбрал малоизученные с точки зрения химических свойств α -енолизируемые алкиноны. Ключевой особенностью соединений данного типа является наличие сразу двух сопряженных электрофильных центров, а также C-H активного алкильного заместителя в α -положении к карбонильной группе. Такая структура данных соединений позволяет проводить целый ряд трансформаций, приводящих к получению сложных молекулярных систем. В своей работе автор сконцентрировался, в первую очередь, на димеризации данных субстратов, приводящим к практически важным гетероциклам, а также на изучении особенностей реакционной способности данных соединений в реакциях с электрофилами. Стоит отметить, что актуальность поставленной цели и задач исследования была в полной мере обоснована в рамках литературного обзора. Литературный обзор хорошо структурирован и описывает современное состояние исследований в области химии α -енолизируемых алкинонов и их синтетического применения для получения гетероциклических систем различной структуры.

В рамках данной диссертационной работы автором проведен ряд экспериментальных исследований, начинающихся с синтеза широкого ряда исходных соединений по реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания ацилгалогенидов с ацетиленами, и продолжающихся изучением реакционной способности полученных соединений в реакциях димеризации с образованием гетероциклических систем и реакция с различными электрофилами. В рамках проведенных исследований диссертантом внесен существенный вклад в развитие химии алкинонов и сделано дополнение в ее малоизученный раздел о реакционной способности α -енолизируемых алкинонов, содержащих вторичные алкильные заместители при карбонильной группе. Отдельной строкой можно упомянуть полученные автором результаты по разработке регио- и стереоселективный метода синтеза ауриноподобных 6-метилтен-5-оксаспиро[2.4]гептанонов, хемо-, регио- и стереоселективный подход к редким 3(2H)-фуранонам, а также возможность получения продуктов кросс-циклизации втор-алкил(алкинил)кетонов с некоторыми электрофилами.

Особого упоминания заслуживает глубина проработки вопроса и поставленных задач. Автор активно использует методологический аппарат современной органической химии для анализа полученных результатов, приводит всеобъемлющие экспериментальные доказательства синтетическом применимости разработанных методов. Широкое использование современной

методологии доказательству структуры веществ является одной из сильных сторон предлагаемой диссертации. Стоит отметить также и качество представления материала – экспериментальная часть описана крайне подробно, что не вызывает сомнений в достоверности полученных результатов.

Диссертационное исследование содержит подробное обсуждение полученных результатов, и их анализ, выполненный на высоком уровне. Так, автором разработан метод димеризации алкинил(циклопропил)кетонов с образованием 6-метилден-5-оксаспиро[2.4]гептанонов, проведена оптимизация условий синтетической процедуры и получен ряд соответствующих производных. С фундаментальной точки зрения с использованием теоретических подходов автором рассмотрен механизм процесса и сделана гипотеза о влиянии различных факторов на направление протекания реакции. Кроме того, в ходе исследования димеризации втор-алкил(алкинил)кетонов автором разработан удобный метод получения синтез 3(2H)-фуранонов в селективном исполнении, проведено изучение границ синтетической применимости метода, а также рассмотрен механизм процесса. Интересными и научно значимыми находками изобилуют и исследования взаимодействия втор-алкил(алкинил)кетонов с различными электрофилами. Данный раздел формирует необходимую базу для проведения более тщательного изучения реакционной способности субстратов.

Научная новизна и практическая значимость исследований не вызывают сомнений. Автором проведено тщательное изучение реакционной способности практически неисследованных объектов органической химии - втор-алкил(алкинил)кетонов. В рамках данных исследований обнаружены новые превращения данных соединений и проведены необходимые механистические исследования, расширяющие фундаментальные познания в области органической химии. Полученные фундаментальные закономерности легли в основу создания удобных и простых синтетических методов получения сложных молекулярных структур - 6-метилден-5-оксаспиро[2.4]гептанонов и 3(2H)-фуранонов, существенно обогащающих современный арсенал органического синтеза.

Тем не менее при прочтении работы возникает ряд вопросов и замечаний:

1. В некоторых разделах (например, раздел 2.2.2.) сообщается, что конверсия исходных соединений была неполной, но величины конверсий не систематизируются и не обсуждаются, а обсуждаются только выходы продуктов. По нашему мнению, уместно было бы обсуждать и вопросы селективности проводимых реакций. Например, если выход реакции составляет 20% при 21%

конверсии субстрата, мы имеем дело с очень селективной реакцией, но не идущей до конца. В результате такого процесса можно выделить и исходное вещество, и продукт достаточно просто. Может быть обратная ситуация, когда конверсия 100%, а выход 30%.

2. При упоминании расчетов, например в разделе 2.2.3., уместно указывать полностью функционал и базисный набор, чтобы можно было оценить уровень расчетов, а также сопоставлять разные расчеты между собой. Если в полном тексте диссертации эту информацию можно почерпнуть из главы «Экспериментальная часть», то в автореферате эта информация отсутствует полностью.

3. Также в разделе 2.2.3. обсуждается разница в изменениях энергий Гиббса для пяти- и шестичленного вариантов циклизации. На наш взгляд, разница в 2 ккал/моль является сопоставимой с погрешностью метода расчета и ее не следует так однозначно интерпретировать как доказательство. Аналогично можно сказать про раздел 2.3.3.

4. В разделе 2.3.2. обсуждается получение различных 3(2H)-фуранонов, в результате чего делается достаточно обоснованный вывод, что соединение-интермедиат по типу **127** играет ключевую роль в цепочке каскадных превращений. В таком случае, не имеет ли смысл получать и выделять соответствующий интермедиат для всех трудно-получаемых или недоступных вовсе 3(2H)-фуранонов, чтобы затем легко доводить их до целевых соединений? Возможно, это позволит существенно расширить круг вовлекаемых субстратов.

5. На наш взгляд, выбранная система нумерации соединений (где-то арабские цифры одноуровневые (**100**), где-то двухуровневые (**1.10**), а где-то сочетание арабских цифр и букв (**1006**) достаточно сложна для ориентирования при чтении диссертации. Например, соединение **1.23** превращается в соединение **100к**.

6. Также, на наш взгляд, было бы уместным использование цветов на схемах, что позволило бы легче отслеживать перемещения функциональных групп и фрагментов углеродного скелета, что упростит восприятие информации для внешнего читателя.

7. Незначительные технические ошибки (например, на странице 41 присутствует ошибочная ссылка «Error! Bookmark not defined.»).

Обозначенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных и образовательных организациях, например в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Новосибирском институте органической химии СО РАН, Иркутском институте химии СО РАН, а также Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Новосибирском государственном университете, Уральском федеральном университете, Томском политехническом университете, Нижегородском национальном исследовательском университете им. Н.И. Лобачевского и других.

Результаты исследования опубликованы в виде 4 публикации в высокорейтинговых журналах и широко представлены на научных мероприятиях различного уровня.

Работа соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 25 января 2024 г., и ее автор Карнакова Софья Олеговна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки).

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден 04.02.2025г. на научном семинаре Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО НИ ТПУ.

Кандидат химических наук (1.4.3. Органическая химия)

Доцент исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(983)2333201

Email: petuninpavel@tpu.ru



Петунин Павел Васильевич

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Рабочий телефон: +7(903)9136029
Email: postnikov@tpu.ru



Постников Павел Сергеевич

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет», ФГАОУ ВО НИ ТПУ
634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (347)272-47-88, 273-
67-22
e-mail: tpu@tpu.ru
<https://tpu.ru>

Подписи доцента ИШХБМТ ТПУ, к.х.н. Петунина П.В. и профессора ИШХБМТ ТПУ,
д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

Ученый секретарь ТПУ



Новикова Валерия Дмитриевна