

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Тюменцева Ильи Александровича на тему: «Вицинально замещённые электронодефицитные алкены в аза-реакции Михаэля», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Аза-реакция Михаэля заслуженно считается одним из наиболее надёжных методов формирования связи азот-углерод. Ее значимость трудно переоценить, поскольку присоединение, например, аминов к электронодефицитным алкенам находит широкое применение в многоступенчатых синтезах гетероциклических соединений, включая биологически активные молекулы. Несмотря на длительную историю изучения этого превращения, на ряде ди- и тризамещённых субстратов оно не исследовалось. В этой парадигме в диссертации Тюменцева И.А. рассматривается взаимодействие первичных и вторичных аминов, включая N,N-, N,O- и N,S-бинуклеофилы, с полизамещёнными электронодефицитными алкенами.

Автором были найдены оптимальные методики синтеза исходных еноатов с атомами галогена в α - или β -положении относительно сложноэфирной группы. Изучено взаимодействие полученных алкенов с различными аминами, в ряде случаев обнаружены возможности для однореакторного синтеза труднодоступных азагетероциклов. В заключительной части автореферата приведены теоретические обоснования региоселективности нуклеофильной атаки на двойную связь субстрата, показано, что теоретические расчеты индексов Фукуи и анализ кинетических и термодинамических данных методом DFT полностью коррелируют с экспериментальными данными.

Основные результаты опубликованы в 4-х международных рецензируемых изданиях, а также представлены на двух конференциях.

В тексте автореферата в некоторых местах встречаются неточные термины, а также опечатки и ошибки, которые не влияют на научную составляющую диссертации.

1. На схеме 2 приведены два варианта условий получения аддукта Михаэля 2 – кипячение в течение 5 ч в этаноле и гипербарический синтез. Проводилась ли оптимизация получения аддукта 2 в других условиях, например, при более длительном кипячении в этаноле или при замене растворителя на более высококипящий?

2. Данные таблицы 1 позволяют заключить, что ключевым фактором для образования енаминов типа 21 является присутствие брома в качестве нуклеофуга в исходном еноате. Принимая во внимание высокий выход аддукта Михаэля 27в, возникает вопрос об исследовании аналогичного превращения с бромсодержащим еноатом 1и (схема 15).

3. Под схемой 20 автор пишет: «Добавка кислоты Льюиса LiClO_4 (100 мол %) ...». Чем обусловлен выбор такой слабой кислоты Льюиса, как перхлорат лития? Каков предположительный механизм его действия и почему добавки используется сразу 100%?

Таким образом, опираясь на данные автореферата диссертации можно заключить, что исследование Тюменцева Ильи Александровича по актуальности, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертационным работам в пунктах 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Тюменцев Илья Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Доцент кафедры органической химии РУДН

доктор химических наук

Почтовый адрес: 117198 Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

Телефон: +7 (916) 142 03 86.

Адрес электронной почты: zubkov_fi@rudn.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы» (ФГАОУВО «РУДН»)

Подпись Зубкова Ф.И. заверяю,

Учёный секретарь Учёного совета РУДН

доктор исторических наук, доцент,

10 октября 2024 г.




Зубков Федор Иванович

К.П. Курьлев