

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С. М. Кирова»



К.Т.Н., доцент В.М.Гедьо
сентябрь 2017 г.

ведущей организации

Ацетилен и его производные имеют большое теоретическое и практическое значение в химии, биологии, медицине, физике, материаловедении и технике. Изучение химических превращений алкинов является актуальной задачей органической химии для получения новых веществ и материалов с ценными практическими свойствами.

Диссертационное исследование Черимичкиной Н.А. выполнено как раз в этом важном научном направлении и направлено на изучение реакций самого ацетилена. Это и определило *актуальность работы* Черимичкиной Н.А. Данная работа продолжает фундаментальные исследования группы академика РАН Б.А. Трофимова по химии алкинов и демонстрирует существенный прогресс в этой области.

Диссертационное исследование посвящено изучению основно-каталитических одnoreакторных процессов с участием ацетилена и карбонильных соединений.

В *литературном обзоре* подробно рассмотрены вопросы, касающиеся нуклеофильного присоединения кетонов к алкинам. Показаны широкие синтетические перспективы этих реакций для получения разнообразных карбо- и гетероциклических систем. На основе анализа литературных данных сделан обоснованный вывод о необходимости более глубокого изучения реакций кетонов с самим ацетиленом, в результате которых две молекулы кетона и две молекулы ацетилена могут давать сложные бициклические структуры. Этот отправной пункт и послужил основой для диссертации Черимичкиной Н.А.

Диссертационная работа Черимичкиной Н.А. состоит из трех основных частей. В первой части автором разработан синтез 7-метилена-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов на базе реакций ацетиленов с кетонами в суперосновной системе КОН-ДМСО. Проведена оптимизация этой реакции и очерчены границы её применимости. В ходе этой части работы автор заметила, что в одной из реакций получается цикlopентенол с выходом **менее 1%!!!** Заинтересовавшись этим необычным направлением, Черимичкина Н.А. провела оптимизацию условий процесса (основание, растворитель, температура, время), и в выбранных условиях выходы таких цикlopентенолов были доведены до приемлемых значений **~60%!** Этому посвящена вторая часть диссертации. Такая работа с веществом и увеличение выхода целевого соединения с 1 до 60% свидетельствует о научной наблюдательности и высоком профессионализме автора работы! На этом сюрпризы превращений ацетиленов в суперосновных средах не закончились! В третьей части диссертации, перейдя к исследованию трансформаций ацетиленов со стерически затрудненными ароматическими кетонами, Черимичкина Н.А. нашла ещё одну новую реакцию – синтез 2-арил-4,5-диметилфуранов. Условия этой реакции также были оптимизированы и целевые фураны получены с хорошими выходами.

Чтение обсуждения результатов в диссертации Черимичкиной Н.А. является просто захватывающим! Не перестаешь удивляться насколько многообразны реакции такой простой молекулы как ацетилен.

По всем исследованным реакциям Черимичкина Н.А. провела широкую оптимизацию условий проведения для достижения максимальных выходов конечных соединений. Все вещества выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических спектральных методов. Определены границы реакций. Предложены механизмы таких многостадийных, каскадных (но однореакторных!) превращений ацетиленов.

К достоинствам диссертации следует отнести широкое использование методов ЯМР (двумерные спектры NOESY, HMBC) и PCA для определения строения полученных веществ.

Суммируя все вышеизложенное можно сделать следующее заключение.

Научная новизна диссертации заключается в систематическом исследовании закономерностей протекания и границ применимости реакций ацетиленов с карбонильными соединениями в суперосновной системе КОН-ДМСО, приводящих к получению соединений рядов 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана, цикlopентенола и фурана.

Практическая значимость работы состоит в синтезе целых серий алкилзамещенных 7-метилена-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов, ацилциклопентенолов,

фуранов. Многие из полученных веществ представляют большой интерес в качестве строительных блоков для органического синтеза, аналогов феромонов насекомых, лигандов для металлоценовых структур и пр.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение инструментальных физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты доложены на 2 конференциях и представлены в 11 публикациях, включая 9 статей, в том числе в таких высоко рейтинговых журналах с большим значением импакт-фактора как *Organic Letters* и *Chemistry- A European Journal*.

По диссертации можно сделать следующие *основные замечания*.

1. На стр. 44 диссертации на схеме 2.6 приведены конечные стадии механизма получения 7-метил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов **2**. Однако, нет объяснения по поводу перехода структуры **Г** в **2**. Это необычное превращение полуацеталей! Имеются ли литературные аналогии такого перехода? На чем основывался автор, предполагая такое превращение?

2. По поводу диастереоселективности образования цикlopентенолов **5** (стр. 53 диссертации), автор пишет, что это обусловлено «...темплатным эффектом катиона калия, который ориентирует енолизируемую карбонильную и гидроксильную группы по одну сторону замыкающегося цикла в интермедиате **В**». Однако, на этой стадии имеет место атака карбаниона на ацетиленовую связь и катион калия может вообще не принимать участия в этом взаимодействии.

3. Полученные цикlopентенолы просто просятся в реакцию дегидратации в кислой среде, чтобы получить из них цикlopентадиены. Жаль, что автор не проделал это интересное синтетическое превращение.

4. Можно было бы поместить в диссертацию хотя бы несколько рисунков оригинальных спектров ЯМР для украшения этой интересной работы.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы

Автором выполнено актуальное, важное и объемное научное исследование в области химии ацетилена.

С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся вопросами химии алкинов: химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химический факультет Санкт-

Петербургского государственного университета, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

В работе содержится *решение задачи*, существенной для органической химии, а именно разработаны методы синтеза производных 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана, циклопентенола и фурана на основе превращений ацетиленов и карбонильных соединений в условиях суперосновной активации.

Ведущая организация считает, что диссертационная работа Черимичкиной Натальи Александровны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Черимичкина Наталья Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета 27 сентября 2017 г., протокол № 2.

Директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующий кафедрой химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СПбГЛТУ), профессор (ВАК РФ), доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

 Васильев Александр Викторович

Контактная информация:

ФИО: Васильев Александр Викторович

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер.

Телефон: +7(812) 6709352; +79052545309

e-mail: aleksvasil@mail.ru

