

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Карнаковой Софьи Олеговны на тему: «НОВЫЕ РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ ЕНОЛИЗИРУЕМЫХ АЛКИНОНОВ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Интерес к химии ацетиленов, содержащих в своем составе дополнительные реакционноспособные группы, обусловлен их широким применением в органическом синтезе, медицинской химии, химии материалов, агрохимии. К достоинствам таких функционализированных ацетиленов относятся: высокая и разнообразная реакционная способность, высокая хемо-, регио- и стереоселективность процессов с их участием, присутствие в структуре образующихся продуктов различных реакционных центров и функциональных групп, предопределяющих значительный синтетический потенциал для постмодификации. Так, визитной карточкой ацетиленовых кетонов стала их способность под действием супероснований вступать в каскадные реакции, приводящие к новым фармацевтически важным карбо- и гетероциклическим системам. Дальнейшее изучение химии ацетиленовых кетонов, поиск новых типов реакций с их участием, в которых удастся добиваться значительного увеличения структурной сложности за одну стадию при высокой хемо-, регио- и стереоселективности, представляется перспективным развитием химии ацетиленовых соединений, и является актуальной задачей.

Несмотря на многолетние интенсивные исследования химии алкинонов, реакционная способность α -енолизируемых алкинонов изучена недостаточно. В особенности это касается алкинонов, содержащих вторичные алкильные заместители при карбонильной группе. Целью работы Софьи Олеговны стал поиск новых каскадных процессов, инициируемых депротонированием *втор*-алкил(алкинил)кетон_{ов}, и разработка на их основе удобных методов синтеза практически важных гетероциклических систем. При этом основные усилия в работе были сконцентрированы на изучении особенностей димеризации полученных *втор*-алкил(алкинил)кетон_{ов} в различных условиях генерирования анионных интермедиатов с целью создания новых подходов к практически важным гетероциклическим системам и выявлению особенностей реакционной способности *втор*-алкил(алкинил)кетон_{ов} в реакциях циклизации с некоторыми электрофилами. Поставленная в работе цель достигнута, все задачи были успешно решены.

В ходе проведенного исследования Софьей Олеговной были разработаны методы построения разнообразных функционализированных гетероциклических систем на основе

втор-алкил(алкинил)кетонов, представляющих собой малоизученный класс строительных блоков. Впервые получены фундаментальные данные о реакционной способности *втор*-алкил(алкинил)кетонов в реакциях димеризации и сформулированы основные закономерности генерирования анионных интермедиатов в различных каталитических условиях. На основе реакции димеризации алкинил(циклопропил)кетонов в присутствии каталитической системы *t*-BuOK/*t*-BuOH/ТГФ разработан регио- и стереоселективный метод синтеза ауриноподобных 6-метилен-5-оксаспиро[2.4]гептанонов.

Показано, что природа циклопропильного заместителя оказывает исключительное влияние на направление каскадной реакции вследствие образования неклассических енолят-ионов, карбанионный центр которых не стабилизируется $p-\pi$ сопряжением с карбонильной функцией из-за напряженной природы циклопропанового кольца.

Создан новый хемо-, регио- и стереоселективный подход к редким фармацевтически привлекательным 3(2*H*)-фуранонам на основе димеризации *втор*-алкил(алкинил)кетонов в каталитической системе *t*-BuONa/толуол. Установлено, что каскад превращений инициируется депротонированием *втор*-алкил(алкинил)кетонов и присоединением углерод-центрированного нуклеофила к тройной связи. Показана возможность получения продуктов кросс-циклизации *втор*-алкил(алкинил)кетонов с некоторыми электрофилами в системе $PPh_3/MeCN$. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие химии алкинонов и дополняют ее малоизученный раздел о реакционной способности α -енолизируемых алкинонов, содержащих вторичные алкильные заместители при карбонильной группе.

Диссертационная работа Карнаковой Софьи Олеговны относится к числу передовых исследований, выполненных в области органической химии с привлечением современных инструментальных методов анализа сложных структур и путей протекания процессов. Важнейшим результатом работы служит открытие новых реакций димеризации енолизируемых алкинонов, открывающих новые подходы к десяткам классов органических соединений, в том числе биологически активных. Выводы связаны с поставленной в работе задачей и с полученными результатами, они не вызывают сомнений. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и тезисы 5 докладов, представленных на международных и всероссийских конференциях.

Замечаний по работе не имеется.

Заключение:

Представленные в автореферате материалы диссертационной работы «НОВЫЕ РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ ЕНОЛИЗИРУЕМЫХ АЛКИНОНОВ» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г. и Постановления Правительства Российской Федерации № 1786 от 26.10.2023 г. и № 62 от 25.01.2024), а ее автор, Карнакова Софья Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

ТРЕТЬЯКОВ Евгений Викторович



доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия), Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Адрес места работы: Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Контактные данные:

Тел.: +7 499 137-29-44; e-mail: tret'yakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

e-mail: ikk@ioc.ac.ru



21 февраля 2025 г.



И. К. Коршевец