

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Новикова Романа Александровича

«Новые превращения донорно-акцепторных циклопропанов под действием кислот Льюиса: димеризация 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов и их реакции с пиразолинами»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертация Р. А. Новикова посвящена изучению реакций донорно-акцепторных циклопропанов, синтезу и превращениям которых в последнее время уделяется очень большое внимание. Об актуальности этой работы говорит, в частности, публикация только в 21 веке более 10 обзоров по химии донорно-акцепторных циклопропанов, в том числе появление в последнем (от 26 мая 2014 г.) номере “*Angewandte Chemie International Edition*” обзора под названием «Новый золотой век донорно-акцепторных циклопропанов», посвящённом последним достижениям в этой области. Сразу можно отметить, что среди этих достижений в обзоре процитированы две работы Р. А. Новикова.

В ходе своих исследований автор обнаружил необычные реакции донорно-акцепторных циклопропанов с 1- и 2-пиразолинами, приводящие к образованию: 1) продуктов алкилирования пиразолинов по атому азота, 2) продуктов [3+2]-циклоприсоединения по связи C=N (в том числе в случае 1-пиразолинов, не содержащих такой связи); 3) продуктов C-алкилирования по атому C(3) несмотря на наличие в молекуле более нуклеофильных атомов азота; 4) необычных продуктов раскрытия [3+2]-циклоаддуктов.

При изучении этих реакций Р. А. Новиков нашёл, что 3,3,5,5-тетразамещённые пиразолины не вступают в реакции с донорно-акцепторными циклопропанами даже при действии достаточно сильных кислот Льюиса, таких как трихлорид галлия, однако сумел извлечь пользу из этого, казалось неудачного результата, показав, что в этих условиях донорно-акцепторные циклопропаны подвергаются необычной циклодимеризации с образованием производных 2-оксабицикло[3.3.0]октана, строение которых было определено с использованием современных физико-химических методов, включая различные методики двумерного ЯМР. Автор показал, что реакция носит общий характер и может быть использована для димеризации циклопропан-1,1-диэфиров с разнообразными ароматическими заместителями.

Развивая эту тему, Р. А. Новиков изучил варьирование условий проведения реакции на направление GaCl₃-инициируемой димеризации донорно-акцепторных

циклопропанов и обнаружил, что, казалось бы, незначительные изменения условий проведения процесса приводят к изменению хемоселективности димеризации. При нагревании 2-арилциклопропан-1,1-диэфиров с 75 мол. % GaCl₃ в CH₂Cl₂ ему удалось получить серию 2-арил-1,3-бис(малонил)тетралинов, а в присутствии 10 мол. % GaCl₃ при 80 °С – серию 4-арилциклопента-1,1,3,3-тетракарбоксилатов. Кроме того, автор, хоть и на единичных примерах, обнаружил еще несколько интересных направлений циклодимеризации донорно-акцепторных циклопропанов.

С целью выяснения механизма протекания этих реакций, Р. А. Новиков предпринял обширное исследование возможных интермедиатов методом ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и даже ⁷¹Ga и на основании полученных результатов сделал логичные предположения о возможном строении промежуточно образующихся соединений. Кроме того, автор показал, что полученные им соединения могут быть далее функционализированы с образованием продуктов, имеющих скелет ряда важных физиологически активных соединений, в том числе природных.

Результаты данной диссертации представляют интерес для химиков - органиков, занимающихся органическим синтезом, органическим катализом, изучением механизмов реакций (химический факультет МГУ, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН, УРФУ и др.). Автореферат отражает основное содержание работы.

Данная работа, без сомнения, заметно превышает по своему объёму и полученным результатам подавляющее большинство других диссертаций на соискание учёной степени кандидата химических наук. В то же время, она имеет и заметные недостатки, связанные, в первую очередь, именно с объёмом работы. Стремясь включить в диссертацию как можно больше полученных результатов, но удержаться в разумном количестве страниц, автор опустил во многих случаях доказательство строения полученных соединений, ограничиваясь утверждениями «строение однозначно доказано». При этом некоторые впервые полученные соединения охарактеризованы только методами ЯМР ¹H и ¹³C или даже только ЯМР ¹H (например, соединения **33i** и **35**). Часть новых соединений, о получении которых говорится в обсуждении результатов, вообще отсутствует в экспериментальной части. Несомненно, было бы гораздо лучше, если бы автор ограничился наиболее важными результатами, при этом приведя строгие доказательства строения всех полученных соединений. Отсутствие таких доказательств вызывает определённые сомнения в правильности указанного строения, по крайней мере, в случае соединений **19**, для которых приведённые КССВ между протонами Н(1) и Н(2) не соответствуют *транс*-расположению этих протонов.

Вообще, нужно отметить, что эта, без сомнения, отличная по полученным результатам работа оформлена несколько небрежно, содержит немало ошибок, неудачных фраз и даже внутренних противоречий. Так, согласно схеме 7 (стр. 48), $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ и родственные трифлаты вызывают раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов в 1,3-цивтер-ион, а на с. 53 говорится, что эти трифлаты не вызывают собственных превращений этих циклопропанов. Там же утверждается, что $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ при повышенных температурах постепенно разрушает циклопропан **1a** с образованием неидентифицируемых продуктов, хотя ранее в литературе отмечалось, что этот циклопропан не разлагается в присутствии $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ даже при продолжительном нагревании. Обсуждение механизмов в работе также заслуживает более серьёзного отношения. На схеме 24 (с. 81) приведены предполагаемые механизмы образования различных димеров, согласно которым электрофильная атака цвивтер-ионного комплекса циклопропана с хлоридом галлия на образующийся в результате изомеризации циклопропана стирилмалонат протекает с образованием продуктов против правила Марковникова. Такой необычный результат заслуживает по крайней мере комментария, хотя еще лучше было бы воспользоваться схемой, опубликованной в одной из цитированных автором работ, в которой комплекс стирилмалоната с кислотой Льюиса представлен как 4-арил-1-алкокси-1,3-диенолят, что позволяет понять необычную региохимию электрофильной атаки в этих реакциях.

Тем не менее, учитывая актуальность и новизну полученных результатов, большой объём выполненных синтетических и спектральных исследований, потенциальную ценность полученных соединений, большое число и хорошее качество публикаций автора по теме работы, я считаю, что данная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор — Новиков Роман Александрович — заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

к.х.н.

Трушков Игорь Викторович

Декан химического факультета

Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,

академик РАН, профессор

В.В. Лунин

Почтовый адрес:

Телефон: 8-495-939-1316; Адрес электронной почты: trush@phys.chem.msu.ru

