

Отзыв

официального оппонента по диссертации
Зерова Алексея Владимировича «Генерирование и превращения трифторметил-
замещенных пропаргильных и аллильных карбокатионов под действием
суперкислоты бренстеда $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ »,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности

1.4.3 – *органическая химия*

Диссертационная работа Зерова Алексея Владимировича посвящена разработке методов синтеза фторсодержащих органических соединений на основе превращений трифторметил-замещенных пропаргильных и аллильных карбокатионов, генерируемых из соответствующих спиртов и их триметилсилиловых эфиров в условиях электрофильной активации под действием трифторметансульфоновой кислоты.

Актуальность и практическая значимость диссертационного исследования обусловлена важностью разработки эффективных подходов к получению фторорганических соединений, которые широко применяются в различных областях науки и техники, в том числе в материаловедении при получении практически значимых функциональных фторорганических материалов, в медицинской химии при разработке лекарственных средств и кровезаменителей. Кроме того, полученные в работе А.В. Зерова новые вещества содержат трифторметильную группу, введение которой в структуру органического соединения может существенно влиять на его свойства, например на биологическую активность.

Научная новизна представленной диссертационной работы прежде всего состоит в том, что впервые исследованы взаимодействия 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-олов, 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-олов и 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их триметилсилиловых эфиров с аренами под действием трифторметансульфоновой кислоты, а также предложены механизмы превращений трифторметил-замещенных катионных интермедиатов.

Представленная на отзыв диссертационная работа построена классически и включает все разделы, обязательные для квалификационной работы и соответствует всем формальным требованиям. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, включающего 201 ссылку.

Описанию собственных результатов автора предшествует **литературный обзор**, который посвящен анализу литературных данных о стабильности и химических свойствах пропаргильных и аллильных карбокатионов, а также рассмотрению классов соединений, получаемых в результате превращений данных катионов. На основе проведенного литературного обзора диссертант делает обоснованный вывод, что, несмотря на важность для органической химии, реакции трифторметил-замещенных аллиловых и пропаргильных спиртов с нуклеофилами в условиях электрофильной активации, которые позволили бы получить целый спектр функционализированных фторорганических соединений, практически не изучены. Это позволило соискателю обоснованно сформулировать цель и задачи диссертационного исследования. Стоит отметить, что литературный обзор характеризуется чётким изложением и квалифицированным анализом рассматриваемого материала.

В главе **“Обсуждение результатов”** диссертантом подробно изложены и обсуждены результаты исследований, направленных на достижение поставленной цели:

- Получен и охарактеризован обширный ряд исходных пропаргильных и аллиловых спиртов, содержащих трифторметильную группу, а также их триметилсилиловых эфиров.
- Изучено взаимодействие полученных исходных пропаргильных и аллиловых спиртов и их триметилсилиловых эфиров с аренами, приводящее к образованию инденов и инданов соответственно. Предварительно на примере модельной реакции 2,4-дифенил-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-ола с бензолом была проведена оптимизация условий реакции с использованием различных кислот Бренстеда и Льюиса, по результатам которой для всех дальнейших исследований диссертантом была выбрана трифторметансульфоновая кислота, в присутствии которой были получены наилучшие результаты.
- Установлены особенности взаимодействия 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их TMS-эфиров с аренами также в присутствии трифторметансульфоновой кислоты.
- Обсуждено влияние электронных и стерических эффектов заместителей в арильных кольцах исходных соединений на протекание реакций, а также на основании анализа продуктов реакций предложены обоснованные механизмы изучаемых процессов.

В экспериментальной части содержится описание используемых автором методик синтеза, выделения и очистки полученных соединений, строение которых **достоверно** доказано с использованием современных физико-химических методов (спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа) и не вызывает сомнений.

По работе нет принципиальных замечаний. Материал изложен логично, ясным языком и легко читается. В диссертации мало опечаток.

Замечания по диссертации носят, главным образом, характер пожеланий или вопросов:

- Соискатель формулирует цель диссертационного исследования, как разработку методов синтеза органических соединений на основе превращений трифторметилзамещенных пропаргильных и аллильных карбокатионов, генерируемых из соответствующих спиртов и их TMS-эфиров под действием кислот Бренстеда. Формулировка цели имеет слишком общий характер и из нее не ясно, для каких именно органических соединений диссертант разрабатывает методы синтеза. Также из цели работы не следует, что методы разрабатываются на основе реакций соответствующих трифторметилзамещенных пропаргильных и аллильных карбокатионов исключительно с аренами.
- Ряд соединений, полученных в диссертации охарактеризован в смеси продуктов. Предпринимались ли попытки разделения таких продуктов, например хроматографическими методами, с последующим описанием соответствующих индивидуальных веществ? Тем более, что в работе описаны в том числе такие реакции, которые приводят к получению смеси продуктов, значительно отличающихся по структуре, например, как указывает автор, при проведении реакций бутинолов **4** с 1,2-диметоксибензолом в ряде случаев образуется смесь индена **5** и ацетилена **8**.
- Недостаточно изучено и обсуждено влияние количества добавленной трифторметансульфоновой кислоты на протекание реакции бутинолов **4** с 1,2-диметоксибензолом. Приведена только констатация фактов того, что при проведении реакции под действием 1.5 эквивалентов TfOH образуется смесь индена **5** и ацетилена **8**, а при использовании 2.5 эквивалентов TfOH в реакции бутинолов **4** с вератролом образуется исключительно инден **5**, и есть указание на то, что

ацетилены **8** под действием 2.5 эквивалентов TfOH также переходят в индены **5**. В том числе интересно было бы узнать, влияние других кислотных катализаторов на соотношение образующихся продуктов в данной реакции.

■ В качестве рекомендации можно было бы предложить диссертанту при обсуждении предполагаемых механизмов реакции дополнить исследования расчетными методами квантовой химии, особенно в тех случаях, когда полученные данные не позволяют однозначно определить путь протекания реакции. Например, у образующихся при действии кислоты Бренстеда катионов из 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-олов по величине положительного заряда сравнить электрофильные свойства атомов углерода C2 и C4 у аллильного и алленильного катионов соответственно с тем, чтобы усилить обоснованность предположений о механизмах реакций.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не отражаются на оценке диссертации.

В целом, экспериментальная работа выполнена диссертантом на хорошем профессиональном уровне. Выводы, сделанные автором, являются теоретически и экспериментально обоснованными и базируются на фактическом содержании работы. Полученные соискателем данные **достоверны**, являются **новыми** и определяют **теоретическую значимость** диссертационного исследования.

Представленная на отзыв диссертационная работа представляет собой завершенное квалификационное исследование, удовлетворяющее критериям актуальности, научной новизны и практической значимости, и соответствует паспорту специальности 1.4.3 – органическая химия.

Результаты работы опубликованы в четырех высокорейтинговых международных научных журналах (Organic Letters, Molecules, Organic Chemistry Frontiers, Journal of Organic Chemistry), рекомендованных ВАК РФ, а также прошли апробацию на Всероссийской научной конференции и семинаре Российского химического общества.

Автореферат и рукопись диссертации оформлены в соответствии с требованиями и стандартами, указанными в информационных документах ВАК РФ. Автореферат отражает содержание рукописи.

Таким образом, диссертационная работа «Генерирование и превращения трифторметил-замещенных пропаргильных и аллильных карбокатионов под действием суперкислоты бренстеда $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ » удовлетворяет всем требованиям,

установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции постановления Правительства РФ №335 от 21.04.2016), предъявляемым к кандидатской диссертации. Автор диссертационного исследования – Зеров Алексей Владимирович **заслуживает** присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия.

1 февраля 2022 г.

Официальный оппонент:
профессор кафедры общей
и биоорганической химии
ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова
Минздрава РФ,
доктор химических наук
(02.00.03 – органическая химия)

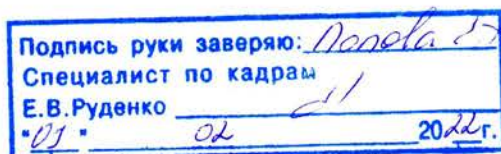


Елена Александровна Попова

Почтовый адрес: 197022, Санкт-Петербург, ул. Льва Толстого, 6-8
Телефон: 8-921-431-34-71

Адрес электронной почты: porova_e_a@bk.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова Минздрава РФ" (ФГБОУ ВО ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова Минздрава РФ)



С отзывом официального оппонента ознакомлен
Зеров А.В. 11 февраля 2022