

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Агафоновой Анастасии Викторовны на тему: «Механистические и синтетические аспекты нуклеофильного замещения при азириновом цикле», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия

Характеризуя диссертационную работу Агафоновой Анастасии Викторовны, следует сразу отметить, что это крайне важная, интересная работа, как для синтетической, так и для теоретической органической химии. Такая оценка подтверждается и списком публикаций автора, среди которых статьи в профильных журналах, имеющих наивысшие рейтинги цитируемости.

Диссертант выполнила поистине фундаментальную работу (оценочно - число синтезированных и охарактеризованных в диссертации соединений приближается к двумстам) по всестороннему изучению реакции нуклеофильного замещения в галогеназиринах. В исследование включены многочисленные O- и N-нуклеофилы, металлоорганические соединения, причем речь не идет о простом переборе гомологических рядов, начиная с метила и заканчивая, скажем, додецилом. В данной работе изучено влияние различных факторов и особенностей структуры, как субстрата, так и нуклеофила на результат и выход реакции. Во всех изучаемых группах установлена область применимости и факторы, оказывающие негативное влияние на процесс. Выполнена работа по оптимизации условий реакций, которые, очевидно, являются новыми для данного класса соединений. На основе экспериментальных данных и данных, полученных при помощи компьютерного моделирования и расчетов, предложены механизмы обнаруженных превращений. Очерченные пути трансформаций, несмотря на свою множественность переходных состояний, в целом, согласуются с полученными экспериментальными результатами, что обычно (несколько переходных состояний) нехарактерно для реакций, дающих великолепные выходы продуктов.

Отдельно показано применение разработанных подходов для их использования в радикальных реакциях при синтезе оксазинов и оксазолов из азиринов. Здесь также установлены критерии и факторы, оказывающие влияние на результат реакции и вполне убедительно обоснован механизм превращений.

Литературный обзор весьма информативен, полностью лежит в русле исследования, раскрывая ценность выполненной работы и обосновывая ее необходимость. Достоверность результатов не вызывает сомнений, что можно легко проследить из экспериментальной части диссертации. Описание эксперимента сделано в ясной форме, характеристики соединений включают температуры плавления для кристаллических веществ, данные спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Словом, выполненная диссертационная работа имеет бесспорную актуальность, научную новизну и практическую значимость.

В тексте диссертации с трудом можно обнаружить редкие опечатки (стр. 97), и не удалось найти ошибки в номенклатуре, обычно возникающие при переводе названий соединений на русский язык.

Несколько замечаний и рекомендаций по экспериментальной части исследования, которые, конечно, не являются принципиальными, но могут, по моему мнению, быть полезными в дальнейшей работе.

1. К сожалению, в последнее время наблюдается полное игнорирование ИК-спектроскопии при характеристике новых веществ. Конечно, ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  практически полностью перекрывает область информации, предоставляемой данными ИК-спектроскопии, но при изучении карбонильных систем часто ИК-спектр вполне информативен и дает более детальную картину особенностей фрагмента структуры.

2. При описании спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  предпочтительно указывать мультиплетность сигнала для оценки верности отнесения сигналов и правильности установления структуры.

3. При наличии такой великолепной инструментальной базы, которая представлена в ресурсных центрах университета, полагаю возможным и желательным использовать спектроскопию ЯМР на ядрах азота для формирования библиотек спектральных данных необычных и нетипичных гетероциклов с атомами азота.

Таким образом, диссертация Агафоновой Анастасии Викторовны на тему: «Механистические и синтетические аспекты нуклеофильного замещения при азириновом цикле» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Агафонова Анастасия Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета, д.х.н.,

заведующий лабораторией физико-химических

методов исследования ИБОХ НАН Беларуси

04.05.2023

Барановский А.В.

